

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS
Sección de Químicas.



TESIS DOCTORAL

**Oxidación electroquímica del propileno sobre un electrodo
de platino**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

María Sánchez Cruz-López

Madrid, 2015

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS

BIBLIOTECA UCM



5303527472

Serie A - n.º 187

SECCION DE QUIMICAS

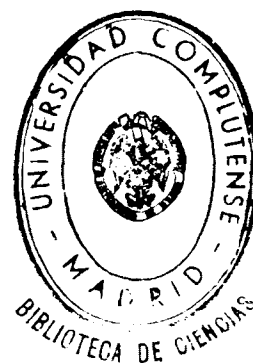
**OXIDACION ELECTROQUIMICA
DEL PROPILENO SOBRE UN ELECTRODO
DE PLATINO**

TESIS DOCTORAL

por

MARIA SANCHEZ CRUZ-LOPEZ

**Publicaciones de la Facultad de Ciencias
MADRID 1973**



Q.530.310

ISBN - 84 - 600 - 5790 - 9
Depósito Legal: M. 21.555 - 1973
Impreso por el Servicio de Publicaciones de la Facultad de Ciencias
Universidad Complutense de Madrid

A la memoria del Dr. J. Llopis Marí

El presente trabajo ha sido realizado en el Departamento de Química Física de Superficies y Electroquímica del Instituto "Rocasolano" del C.S.I.C. en los años 1968 al 1973. Fue dirigido por el Dr. J. Llopis Marí (q.e.p. p.) jefe de este Departamento y a raíz de su fallecimiento por el Dr. D. Francisco Colom Polo, Profesor de Investigación, a quien expreso desde aquí mi sincero agradecimiento por su valiosa ayuda.

Al Dr. J. Llopis Marí mi más agradecido recuerdo por la docta ayuda que me prestó.

Asimismo deseo agradecer al Excmo. Sr. D. Antonio Rius Miró, Director Honorario de este Instituto, las facilidades que me fueron dispensadas para la realización del presente trabajo.

Igualmente he de agradecer por parte del Dr. D. José A. García Domínguez, jefe del laboratorio de Combustión del Departamento de Cinetoquímica, su colaboración y ayuda en la realización de los análisis cromatográficos.

I N D I C E

	<u>Pág.</u>
I. INTRODUCCION	11
1.1. Breves antecedentes del tema.....	13
1.2. Líneas generales de trabajo	19
II. TECNICAS EXPERIMENTALES	21
2.1. Selección del método de medida.....	23
2.2. Célula, electrodos, productos.....	27
2.3. Montajes eléctricos y procedimiento de tra- bajo	31
2.4. Reproducibilidad de las medidas.....	34
2.5. Determinación de la superficie real del electrodo	39
III. ADSORCION DEL PROPILENO SOBRE EL ELECTRODO	41
3.1. Relación experimental entre la cantidad de propileno adsorbido y el valor del poten- cial del electrodo.....	43
3.2. Cinética del proceso de adsorción	47
3.3. Isoterma de adsorción	60
3.4. Valoración aproximativa de f y v.....	62
IV. CURVAS DE CARGA CATODICAS	67
4.1. Obtención y descripción de las curvas de carga catódicas.....	69
4.2. Variación de la cantidad Q_r^t en función de t_{ads}	75
4.3. Relación experimental entre los valores de Q_{ox} y Q_r^t	83

	<u>Pág.</u>
V. ENSAYOS ANALITICOS	87
5.1. Determinación del dióxido de carbono..	89
5.2. Cromatografía de gases.....	90
VI. REACCION ANODICA DE OXIDACION DEL PROPILENO	95
6.1. Curvas de polarización	97
6.2. Efecto de la presión parcial del propi- leno.....	101
6.3. Efecto del pH de la solución	105
6.4. Variación de los recubrimientos superfi- ciales relativos de propileno y oxígeno en función del potencial del electrodo.	109
6.5. Interacciones superficiales.....	114
VII. REDUCCION CATODICA DEL PROPILENO	119
7.1. Curvas de polarización estacionarias...	121
7.2. Efecto de la presión parcial de propi- leno.....	122
7.3. Efecto de la temperatura.....	126
7.4. Efecto del pH de la solución.....	126
7.5. Curvas de carga trazadas a partir de + 50 mV.....	131
VIII. DISCUSION DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES	135
8.1. Resumen de los principales hechos expe- rimentales.....	137
8.2. Mecanismo de la oxidación anódica del propileno.....	139

8.3. Mecanismo de la reacción de hidrogena- ción catódica del propileno.....	149
IX. CONCLUSIONES.....	155
X. BIBLIOGRAFIA.....	163

I. I N T R O D U C C I O N

1.1 Breves antecedentes del tema

El desarrollo que ha experimentado en los últimos diez años la electroquímica de compuestos orgánicos sobre electrodos sólidos se debe en gran parte a los trabajos de investigación realizados sobre las pilas de combustión (1, 2). El evidente interés económico que presentaba la realización y puesta en marcha de este nuevo tipo de generadores eléctricos, junto a los grandes medios empleados en la investigación, tanto fundamental como aplicada, del mecanismo de la oxidación electroquímica de los hidrocarburos y de otros combustibles orgánicos, han contribuido de un modo directo al esclarecimiento de ciertos aspectos del comportamiento electroquímico de sustancias orgánicas eléctricamente neutras. Para estos sistemas es un hecho comprobado que la reacción en el electrodo se realiza mediante la adsorción previa de las moléculas sobre su superficie. Si la adsorción es activada, pueden producirse importantes transformaciones químicas de la molécula adsorbida con ruptura de los enlaces moleculares y formación de radicales libres, de modo que la especie adsorbida difiere esencialmente de la molécula inicial. Resulta evidente que los procesos de adsorción y electrooxidación están estrechamente unidos entre sí y el resultado final que se deriva de esta unión depende, en gran medida, de las propiedades tanto electroquímicas, como catalíticas del electrodo.

La doble naturaleza, catalítica y electroquímica, que caracteriza a los procesos que se desarrollan en el electrodo, cuando participan en ellos moléculas orgánicas, hace que éstos sean considerados como procesos electrocatálíticos y el electrodo como catalizador de la reacción en cuestión, de cuya actividad catalítica depende en parte el resultado final de la reacción electroquímica. Así, ha sido observado que la oxidación de ciertos hidrocarburos sobre electrodo de Pd (3,4) conduce a la formación de aldehidos y cetonas, mientras que sobre el platino estos mismos hidrocarburos se oxidan enteramente a CO_2 (5). El número de electrodos que han sido estudiados en la oxidación anódica de hidrocarburos, como es fácil de comprender, es muy limitado y se restringe prácticamente al platino, metales del grupo del platino y sus aleaciones. De todos ellos, el platino ha resultado ser el más eficaz en lo que concierne a la velocidad y alcance de la reacción de oxidación. Sin embargo, la actividad electroquímica de este electrodo a lo largo de la escala de potenciales se ve limitada por las zonas de adsorción de hidrógeno y oxígeno, que finalizan, por un lado, en el desprendimiento de hidrógeno gaseoso y, por otro lado, en la pasivación del metal y desprendimiento consecutivo de oxígeno. La presencia de capas de oxígeno e hidrógeno adsorbidos sobre la superficie del electrodo dificulta la adsorción del hidrocarburo y, por lo tanto, su oxidación.

Dada la complejidad y diversidad de los fenómenos

que se desarrollan sobre el electrodo en el transcurso de la oxidación anódica de los hidrocarburos, el estudio del mecanismo de la reacción resulta extremadamente difícil. Como en toda clase de reacciones que comportan la formación de radicales libres, la información que se puede obtener acerca de la composición química de las especies superficiales intermedias es solo indirecta, a través de los productos finales de la reacción. Además, la composición química de estas especies es muy sensible a todo cambio de las variantes experimentales, como por ejemplo, potencial del electrodo, temperatura, recubrimiento superficial, concentración, etc. Por estos motivos, los resultados obtenidos y las conclusiones avanzadas en los numerosos trabajos dedicados al estudio de la oxidación anódica de los hidrocarburos son a menudo contradictorios. Sin embargo, todos los resultados alcanzados hasta el momento coinciden y refuerzan las siguientes conclusiones generales:

- 1.- La magnitud de la adsorción depende del valor del potencial del electrodo, situándose el máximo de adsorción en la zona de potenciales de la doble capa electroquímica (d.c.e.)
- 2.- La adsorción sobre electrodos catalíticamente activos es generalmente disociativa.
- 3.- La reacción de oxidación se realiza mediante la interacción de las especies adsorbidas con los radicales OH.

4.- La reacción de oxidación de los hidrocarburos es de orden fraccional o negativo.

Niedrach (6) fue el primero en realizar un estudio comparativo de la oxidación anódica de los hidrocarburos saturados y no-saturados. Encontró que los recubrimientos superficiales eran bajos para el metano, medianos para los hidrocarburos saturados y altos para los no-saturados. Observó, además, que para ambas clases de hidrocarburos se producía durante la adsorción la ruptura de los enlaces C-H. La deshidrogenación de los hidrocarburos, al igual que de otros compuestos orgánicos, como primera etapa del proceso de adsorción, es un hecho, al parecer, generalmente admitido. Sobre lo que sucede a continuación con la molécula deshidrogenada las opiniones son muy variables. Esta puede reaccionar directamente con los radicales OH formados por la descarga del agua (7), o bien sufrir una disociación más avanzada, consistente en una serie de deshidrogenaciones consecutivas que finalizan en un cracking molecular (8). Como es fácil comprender, la diferencia entre ambos mecanismos se centra esencialmente en la posibilidad de que puedan transcurrir, antes de la reacción de oxidación, varias reacciones de tipo químico. El proceso avanzará por el camino energéticamente más favorable y la frontera que separa los dos posibles mecanismos mencionados puede desaparecer por completo al variar algunas de las condiciones experimentales.

En el proceso global de oxidación se forman gran variedad de especies intermedias, unas a consecuencia de una adsorción disociativa a nivel de los enlaces C-C (9-13), otras como productos intermedios de una oxidación parcial (5,7). Estas especies se caracterizan por su distinta actividad electroquímica y pueden evolucionar por caminos independientes o seguir una transformación en cadena (14-18).

De todas las posibles reacciones químicas o electroquímicas que conducen a la formación de distintas clases de especies superficiales, solo aquellas que anteceden a la etapa limitativa del proceso global deben ser consideradas. La etapa limitativa de la reacción de oxidación anódica para una serie de hidrocarburos, incluyendo el propileno, la sitúan algunos autores (5,7) a nivel de la reacción electroquímica de descarga del agua, basándose en el hecho, hallado experimentalmente, de que la reacción es de orden negativo respecto al hidrocarburo. En otras condiciones experimentales (19) el orden de reacción frente a la concentración del hidrocarburo resultó ser, por el contrario, positivo. Para la oxidación del acetileno sobre electrodo de platino la interacción entre el hidrocarburo adsorbido y los radicales OH constituye la etapa determinante del proceso (20). En otros trabajos (15-18) se indica que el proceso global está controlado por la velocidad de las reacciones de cracking o de la oxidación final de los fragmentos moleculares ricos en carbono.

Los ejemplos aquí citados, así como la amplia bibliografía existente acerca del tema en cuestión parecen indicar que la naturaleza de la etapa limitativa depende en mayor grado de las condiciones experimentales y métodos de medida utilizados, que de las características propias del hidrocarburo estudiado.

El propileno en comparación con otros hidrocarburos ha sido poco estudiado desde el punto de vista de su oxidación anódica. Existe el trabajo de Niedrach (6) en el cual, mediante la combinación del análisis volumétrico con el método galvanostático, se determinan para el propileno y otros hidrocarburos las especies que se forman en circuito abierto sobre un electrodo de Teflón recubierto de platino. En (7) se estudia la oxidación anódica en régimen estacionario de una serie de hidrocarburos, entre ellos el propileno. Las medidas se realizan en H_2SO_4N a $80^\circ C$ sobre un electrodo de platino platinado y los resultados parecen indicar que la etapa más lenta del proceso la constituye la oxidación electroquímica del agua. Sobre un electrodo de oro (21) la oxidación del propileno es incompleta y conduce a la formación de varias clases de productos oxigenados.

1.2 Líneas generales de trabajo

El estudio que a continuación se expone en la presente memoria está dividido en tres partes fundamentales:

I - relacionada con el estudio de la adsorción del propileno sobre el electrodo de platino, tiende a definir las leyes cinéticas, así como las regularidades más destacadas del proceso de adsorción,

II - dedicada al estudio de la oxidación electroquímica del propileno y a la determinación del mecanismo de dicha reacción,

III - en la tercera parte se estudia la reacción de hidrogenación catódica del propileno, tema que puede parecer un tanto alejado del objetivo principal de esta tesis. Las razones que han inducido a desarrollar este estudio se basan en la necesidad, surgida en el transcurso de las experiencias, de especificar más ampliamente el comportamiento electroquímico del propileno a lo largo de la escala de potenciales y, también, en la posibilidad de alcanzar, a través del estudio de los productos de esta reacción, una mayor información acerca del proceso de adsorción.

II. TECNICAS EXPERIMENTALES

2.1. Selección del método de medida

La selección de un método de medida adecuado para el estudio de sistemas electrocatalíticos resulta altamente difícil e insegura dada la diversidad y complejidad de los fenómenos que se desarrollan simultáneamente en el electrodo.

Para estos sistemas el método de medida debe permitir en primer lugar, alcanzar una separación en el tiempo de los procesos de difusión, adsorción y oxidación a fin de facilitar una mejor comprensión de la naturaleza de los mismos y de las relaciones existentes entre ellos. Por otro lado, no debe en ningún caso alterar e influir sobre la cinética de la reacción, ya que de lo contrario las informaciones obtenidas resultarían erróneas o incompletas. (19).

Los métodos de medida que mejor cumplen estas condiciones son los de transición, que introducen, como es sabido, un nuevo factor experimental de primordial importancia, el tiempo, inexistente en los métodos en régimen estacionario.

Sin embargo, el trazado de las curvas de polarización estacionarias es un paso indispensable en la iniciación del estudio de cualquier tipo de reacciones electroquímicas, ya que permite de un modo sencillo y rápido percibir una visión general del comportamiento electroquímico del sistema estudiado. Generalmente, las curvas de polarización en régimen estacionario son trazadas punto por punto, anotando para cada valor de

potencial impuesto al electrodo la intensidad de corriente estacionaria. El tiempo que tarda la intensidad de corriente en alcanzar su valor de equilibrio es muy variable y depende únicamente de la cinética del sistema estudiado. Para la oxidación anódica del propileno, al igual que para otros sistemas análogos, en los cuales la transferencia electrónica está estrechamente ligada al proceso de adsorción, el tiempo de polarización ejerce una acción decisiva sobre los valores de los parámetros cinéticos deducidos de la curva de polarización. Por ello, estos parámetros no son representativos de la reacción estudiada, ya que su valor está supeditado al tiempo que duran las medidas (7). El verdadero estado de equilibrio no llega a alcanzarse nunca, dada la constante desactivación que sufre la superficie del electrodo. Esta es producida por la adsorción de impurezas, siempre presentes en la solución, y cuya acción no es menospreciable para tiempos de polarización largos, y por la adsorción competitiva y creciente del oxígeno que finaliza con la pasivación del electrodo de platino.

De los métodos de transición, los más corrientemente empleados en la investigación de la adsorción de sustancias orgánicas son el método de barrido rápido de potencial y los de impulsiones galvanostáticas o potencioestáticas. Las medidas son generalmente realizadas en dos etapas: una primera etapa de adsorción en condiciones seleccionadas de antemano por el investigador y una segunda etapa de oxidación o reducción electrolítica. Cada uno de estos métodos

puede ser utilizado a condición de aceptar una serie de sim
plificaciones y los resultados que se obtienen son aproximada
damente equivalentes.

En el trabajo presente se ha empleado el método de impulsiones galvanostáticas o método de trazado de curvas de carga. La magnitud que se determina es la cantidad de electricidad consumida en la oxidación (o reducción) de la sustancia adsorbida (Q). El cálculo se efectúa mediante la relación: $Q = i\tau$, en donde τ es el tiempo de transición en la zona faradaica de la curva de carga e i la intensidad de corriente del impulso.

Para procesos irreversibles y en ausencia de la difusión la ecuación que describe al proceso faradaico acopla
do al proceso de adsorción es la siguiente:

$$i = i_{d.c.e.} + nFK\Gamma_t \exp \left[- \frac{\beta \cdot n_a F}{R T} V_t \right] \quad \{1\}$$

en donde:

- $i_{d.c.e.}$ - corriente consumida en la carga de la d.c.e.,
- n - número de electrones del proceso global
- n_a - número de electrones intercambiados en la etapa limitativa de la reacción
- V_t - potencial del electrodo en el momento t
- β - coeficiente de transferencia
- K - constante de velocidad

Γ_t - concentración superficial de la sustancia adsorbida en el momento t

F, R, T - tienen su significado habitual.

Esta ecuación es únicamente válida si la difusión no interviene en el proceso y si las características de adsorción de la sustancia inicial y de los productos de la reacción son muy similares (22,23).

Si se admite que la capacidad de la d.c.e. es despreciable, la ecuación anterior se transforma en:

$$i = nFK_0\Gamma_0 \exp \left[- \frac{\beta n_a F}{R T} V_0 \right] \quad (2)$$

en donde V_0 es el potencial que corresponde a la iniciación del peldaño faradaico de la curva de carga y Γ_0 la concentración superficial a $t = 0$, la cual puede ser deducida de la relación:

$$Q_\infty = nF\Gamma_0 \quad (3)$$

siendo Q_∞ el valor de Q obtenido por extrapolación a $i \rightarrow \infty$.

Si la difusión no ha sido eliminada, las ecuaciones teóricas que describen al proceso de transferencia electrónica cuando éste está acoplado a los procesos de difusión y adsorción han podido ser establecidas solo para casos muy específicos, admitiendo un cierto número de simplificaciones. Así, han sido propuestos varios modelos físicos (24,25) que corresponden a distintos modos de oxidación (reducción)

simultánea de la sustancia en capa de adsorción y en la zona próxima al electrodo. La expresión matemática de estos modelos ha sido hallada únicamente para el caso de una isoterma lineal (24) y de una isoterma horizontal con un solo peldaño (26) o dos peldaños (27).

Por estas razones, generalmente, se prefiere seleccionar las condiciones experimentales de modo que la difusión quede prácticamente eliminada. Estas condiciones se cumplen cuando la intensidad del impulso de corriente es alta y cuando la concentración de la sustancia en el volumen de la solución es muy baja, como se da el caso en las disoluciones acuosas de hidrocarburos. Sin embargo, una intensidad de corriente demasiado elevada puede causar importantes errores, si el tiempo de electrolisis no es suficientemente largo para que la reacción en el electrodo transcurra hasta el final. En definitiva es la cinética de la reacción estudiada la que impone en cada caso particular las condiciones que mejor convengan a la realización de las medidas.

2.2. Célula, electrodos, productos

Para la realización de las medidas se ha utilizado una célula de vidrio de doble pared, dividida en tres compartimentos: anódico, catódico y del electrodo de referencia de hidrógeno. Una sonda introducida en el compartimento del electrodo de trabajo y unida por un doble puente

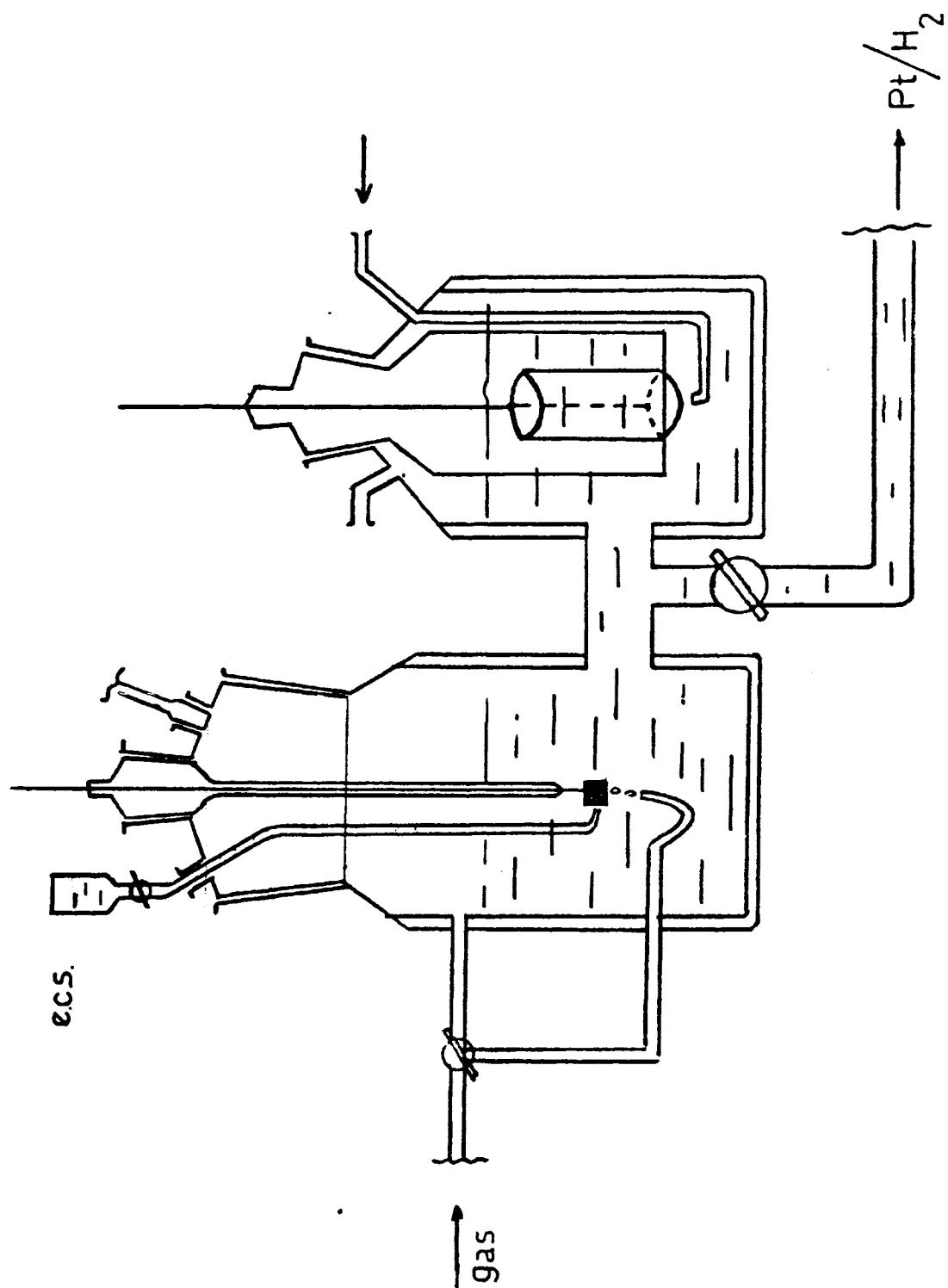


Figura 1a

electrolítico al electrodo de calomelanos saturado, permite controlar el valor del potencial del electrodo de hidrógeno: (figura 1a).

La temperatura se mantiene constante mediante circulación de agua procedente de un termostato a través de la doble pared de la célula, esta circulación regula la temperatura con un margen de $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$.

Como electrodo de trabajo se ha utilizado una lámina de platino liso de $2,2\text{ cm}^2$ de superficie geométrica y como contra-electrodo una red de platino de gran superficie, con el fin de que resulte lo menos polarizable posible.

Las experiencias se han realizado en soluciones de ácido HClO_4 1,5N preparadas mediante dilución con agua bidestilada del ácido HClO_4 concentrado (60%) "Merck". Se ha trabajado a 65°C , excepto en las medidas destinadas a estudiar el efecto de la temperatura, con propileno cuya pureza global es de 99,9% y sus principales impurezas son:

C_3H_8 : 610 VPM

C_2H_6 : 180 "

O_2 : 70 "

N_2 : 150 "

Los electrolitos utilizados en las medidas a distintos pH han sido preparados a partir de la mezcla de di-

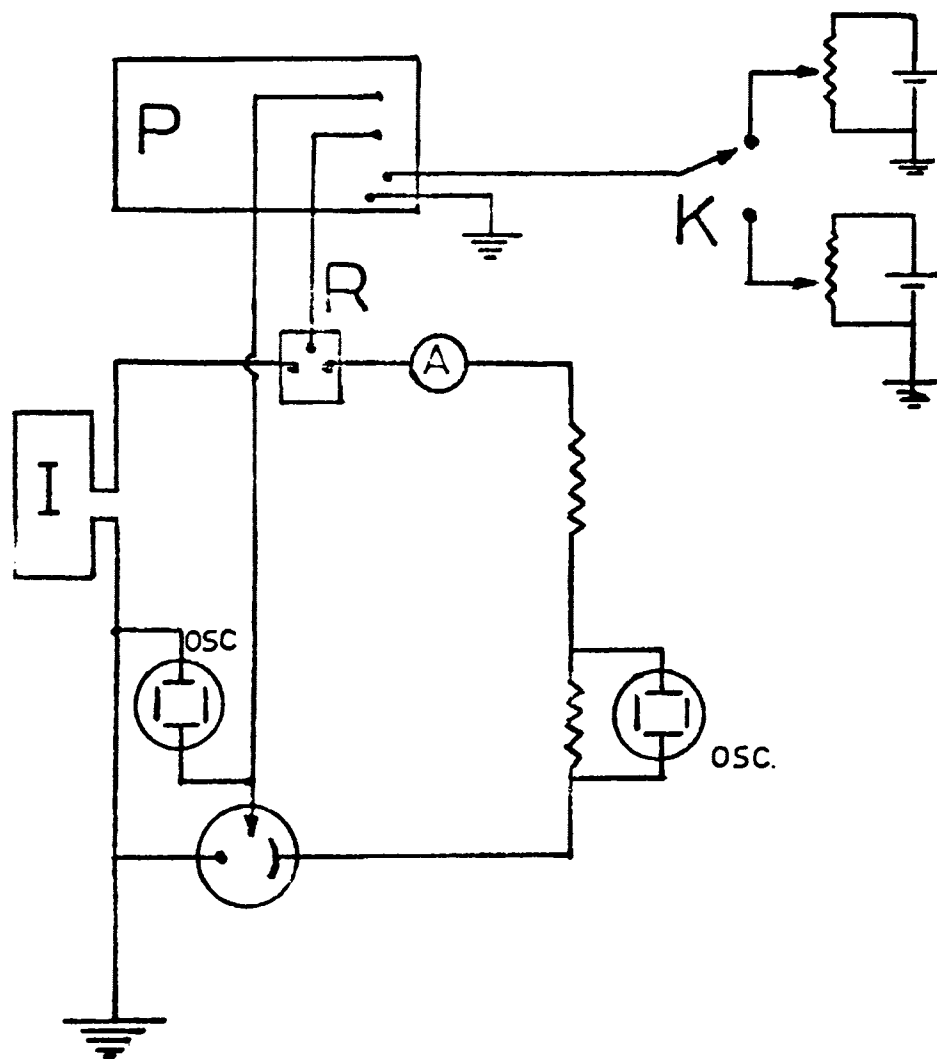


Figura 1

soluciones de NaOH ("Merck") y HClO_4 de idéntica fuerza iónica.

Los valores de potencial que se exponen en esta memoria estarán referidos al potencial del electrodo reversible de hidrógeno en la misma solución (e.r.h.). En ciertas medidas relacionadas con el pH los potenciales estarán excepcionalmente referidos al potencial del electrodo de calomelanos saturado (e.c.s.).

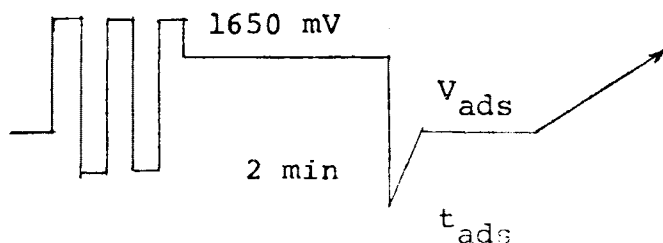
2.3. Montajes eléctricos y procedimiento de trabajo

Para la realización del trazado de las curvas de carga y descarga galvanostáticas se ha montado y puesto a punto el montaje eléctrico representado gráficamente en la figura 1. Se compone esencialmente de un potencióstato "Wenking" (P), un oscilógrafo "Tektronix" (tipo 553) equipado con una cámara fotográfica (Os), una fuente de corriente continua (I) y un relé doble de mercurio ultrarrápido (R), que permite en un tiempo extremadamente corto pasar del circuito potencióstático al galvanostático.

El método de trabajo ha sido el siguiente:

El electrolito, en atmósfera de nitrógeno, se purifica inicialmente mediante una larga pre-electrolisis a intensidad de corriente constante (50 ma). El estado de pureza de la solución se controla por la extensión de la zona de adsorción de hidrógeno en las curvas de descarga.

En solución saturada de propileno el tratamiento aplicado al electrodo para la realización de las medidas de adsorción se puede representar esquemáticamente del modo siguiente:



(4)

Inicialmente el electrodo es activado mediante una serie de impulsos de corriente anódico-catódica. A continuación, se polariza a un potencial de $+ 1650 \text{ mV}$ durante 2 min (en el último minuto se corta la corriente de propileno en la solución con el fin de que las condiciones de difusión sean bien definidas). Para este valor de potencial la superficie del electrodo está enteramente recubierta por oxígeno y libre de propileno adsorbido. Al finalizar esta primera etapa, se impone al electrodo el valor del potencial de adsorción (V_{ads}) que se desea estudiar durante un tiempo de adsorción (t_{ads}) dado. Entre el potencial de 1650 mV y V_{ads} se intercala un rápido impulso catódico con la finalidad de reducir los óxidos superficiales formados en la etapa anterior. Algunos autores en lugar del impulso catódico interponen una etapa de reducción, que en este trabajo, debido a la reducción del propileno, ha sido eliminada. Por estas mismas razones, el impulso catódico que antecede a la etapa de adsorción es aplicado

únicamente cuando se estudian tiempos de adsorción bajos (10 seg.) o potenciales de adsorción superiores a 450 mV. Al finalizar la etapa de adsorción se envía un impulso de corriente anódica o catódica para oxidar o reducir el propileno adsorbido previamente y se fotografía la curva V-t que aparece en la pantalla del oscilógrafo.

La curva de carga (véase foto 1) en presencia de propileno presenta un peldaño de oxidación, que se inicia a un potencial de 1100 mV (70 ma), seguido a continuación por un crecimiento gradual del potencial, coincidiendo al final, en la región de desprendimiento de oxígeno, con la curva de carga en la solución de fondo.

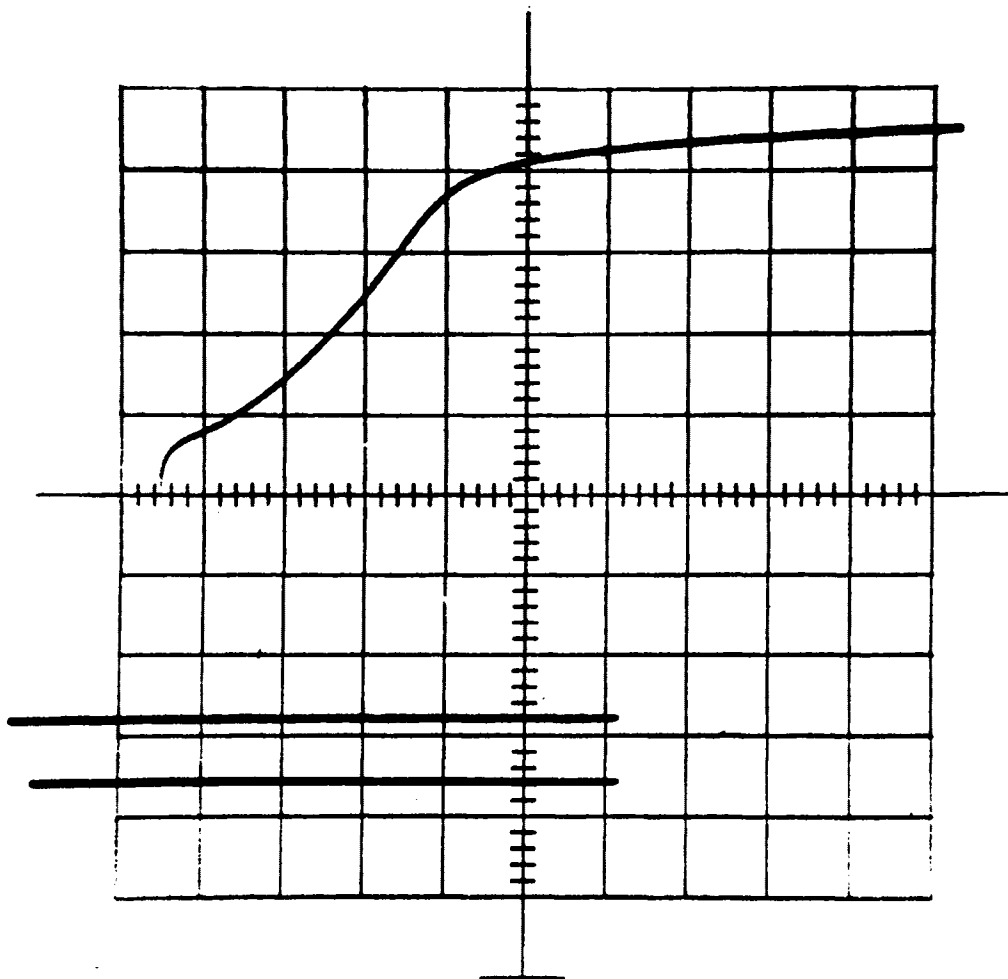
La lectura del tiempo de transición τ asociado a la oxidación del propileno es sumamente insegura, debido a la oxidación simultánea del agua, y se determina, como es costumbre en casos similares, calculando para la misma zona de potenciales, la diferencia entre los tiempos de transición en presencia y ausencia del propileno en la solución. Este modo de proceder presupone que se han hecho una serie de simplificaciones (28) basadas fundamentalmente en la supuesta independencia entre las capas de oxígeno y de la sustancia orgánica, formadas sobre la superficie del electrodo. Se supone igualmente, que la carga de la d.c.e. (doble capa electroquímica) requiere aproximadamente la misma cantidad de electricidad para la curva de fondo y la de propileno. Efectivamente, esta suposición no introduce un gran

error, ya que la oxidación del agua y del propileno se realizan en el mismo intervalo de potenciales. En el trabajo presente la cantidad de electricidad asociada a la carga de la d.c.e. en la solución de fondo es de $64 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, lo cual representa cerca del 8% sobre la cantidad total de electricidad consumida. Esta cantidad será deducida de los valores experimentales de Q.

Para el trazado de las curvas de carga se ha utilizado un impulso de corriente continua de 70 ma de intensidad que permite eliminar plenamente la acción de la difusión en el tiempo que dura el impulso (figura 2).

2.4. Reproducibilidad de las medidas

La reproducibilidad de las medidas no está, en ningún caso, limitada por los tiempos de respuesta del conjunto de aparatos eléctricos que componen el montaje utilizado. Cuando el "trigger" del oscilógrafo está conectado con el contra-electrodo, el tiempo que permanece el electrodo de trabajo en circuito abierto, desde el momento en que se desconecta del potencióstato hasta el instante en que aparece el impulso de corriente, es de 0,3 ms, aproximadamente. Por otro lado, el valor de la corriente galvanostática, medido sobre la pantalla del oscilógrafo, tarda cerca de 60 μs en estabilizarse. Así, el sistema eléctrico en su totalidad requiere $\sim 0,36$ ms para funcionar correctamente, valor netamente inferior al tiempo de transición mínimo medible. No obstante, el



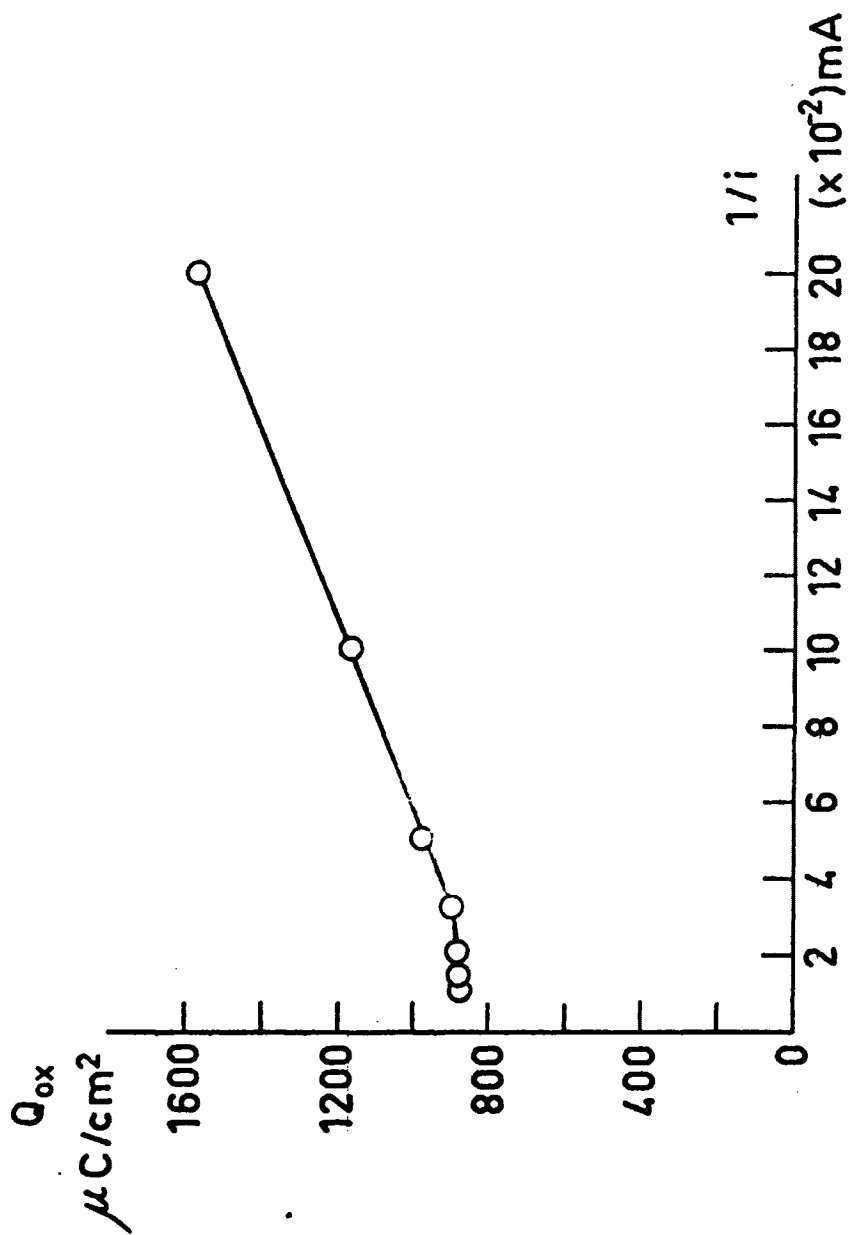


Figura 2
 $HClO_4$ 1,5N; 65°C.

tiempo de respuesta de los aparatos puede influir indirectamente sobre los valores de Q , ya que durante el tiempo que permanece el electrodo en circuito abierto una parte del propileno adsorbido puede llegar a desorberse. Esta posibilidad parece poco probable, debido a que el propileno se adsorbe muy fuertemente sobre el electrodo y para su desorción sería necesario una variación importante del potencial. Se ha observado que cuando el electrodo es polarizado a potenciales correspondientes a la zona de máxima adsorción, éste se mantiene prácticamente constante en el tiempo que permanece el electrodo en circuito abierto, hecho que se puede muy bien observar en las fotografías obtenidas.

Las curvas galvanostáticas obtenidas sobre la película fotográfica son ampliadas a escala de 5 ms por 1 cm. Esta ampliación permite que las lecturas de los tiempos de transición pueden realizarse con un margen de precisión de ± 1 ms, que traducido a μCcm^{-2} da un valor de $\pm 20 \mu\text{Ccm}^{-2}$.

Teniendo en cuenta que para el cálculo de cada valor de Q se efectúan dos medidas de τ (en la solución de fondo y en la de propileno), las variaciones en la determinación de Q pueden alcanzar la cantidad de $\pm 40 \mu\text{Ccm}^{-2}$, si los errores de lectura fuesen siempre aditivos. La dispersión de los resultados obtenidos en el transcurso de las experiencias han sido, por regla general, inferiores a esta cantidad, si se desechan, claro está, los valores muy dispares que a veces se han obtenido.

Las cantidades Q que se exponen en este trabajo son cantidades promedias de varias mediciones, generalmente tres, cuando la dispersión máxima era del orden de $\pm 30 \mu\text{Ccm}^{-2}$. En caso contrario, se ampliaba el número de medidas.

La reproducibilidad de las medidas variaba de un modo desigual en función de las condiciones experimentales impuestas. Así, por ejemplo, cuanto mayor eran la presión parcial y los tiempos de adsorción, más reproducibles resultaban las medidas.

2.5. Determinación de la superficie real del electrodo

La superficie geométrica de la lámina de platino que constituye el electrodo de trabajo es de $2,2 \text{ cm}^2$. Para calcular la superficie real del electrodo y valorar el factor de rugosidad f , se utilizó el método, corrientemente aplicado en estos casos, consistente en la medida de la extensión de la zona de adsorción de hidrógeno a partir de las curvas de descarga, trazadas en solución saturada de nitrógeno. El error principal en esta clase de medidas proviene esencialmente de la adsorción de impurezas, siempre presentes en la solución, y que disminuyen con ello la fracción de superficie disponible para la adsorción de hidrógeno. Con la finalidad de disminuir al máximo la acción de las impurezas, el electrodo, después del tratamiento de activación, se polarizaba potencioestáticamente a $+1200 \text{ mV}$ du-

rante tres minutos, enviando a continuación un impulso de corriente catódica. Sobre la curva de descarga así obtenida aparecía la onda de reducción del óxido superficial del platino, seguida a continuación por la zona de adsorción de hidrógeno. Como resultado de este modo de proceder, la adsorción de hidrógeno se desarrollaba sobre una superficie recientemente reducida y, por lo tanto, libre al máximo de impurezas. El valor de $Q_h = i \tau_H$, en donde τ_H representa el tiempo de transición, medido entre el potencial de desprendimiento de H_2 y el de iniciación de la adsorción de hidrógeno, resultó ser igual a 701 μC . Teniendo en cuenta que para la formación de una monocapa de hidrógeno adsorbido sobre platino policristalino se necesitan (29) 210 $\mu C cm^{-2}$, la superficie real del electrodo será:

$$s = \frac{701}{210} = 3,3 \text{ cm}^2 \quad \{5\}$$

y, por lo tanto, el factor de rugosidad del electrodo:

$$f = \frac{3,3}{2,2} = 1,5 \quad \{6\}$$

En este trabajo todos los valores de Q , que a continuación se exponen, estarán referidos a la superficie real del electrodo.

III. ADSORCION DEL PROPILENO SOBRE EL ELECTRODO

.

3.1. Relación experimental entre la cantidad de propileno adsorbido y el valor del potencial del electrodo

Como es sabido, la magnitud de la adsorción de compuestos orgánicos sobre electrodo de platino depende del valor del potencial del electrodo. En el trabajo presente, partiendo de las curvas de carga anódicas, obtenidas para distintos valores de potencial de adsorción V_{ads} mientras permanecían constantes los demás parámetros experimentales, se ha determinado la relación $Q_{ox} - V_{ads}$ representada en la figura 3. Curvas de forma análoga a la aquí presente, han sido halladas por otros investigadores para diversas clases de compuestos orgánicos (30,31), entre ellos los hidrocarburos (8). La forma de la curva es, por lo tanto, independiente de la naturaleza química de la sustancia adsorbida y depende, ante todo, del lugar que ocupan en la escala de potenciales las zonas de adsorción del oxígeno e hidrógeno sobre el metal en cuestión.

Si se admite la equivalencia entre la cantidad Q , que expresa la carga eléctrica asociada a la oxidación del propileno adsorbido, y el recubrimiento superficial θ , la curva de la figura 3 describirá la variación de la magnitud de la adsorción del propileno en función del potencial del electrodo. La supuesta equivalencia entre Q y θ no es del todo exacta, ya que, como es sabido, el estado-medio de oxidación de la especie adsorbida cambia en función del potencial

del electrodo. Estos cambios influyen sobre la magnitud de la carga eléctrica utilizada en el proceso de oxidación y, por lo tanto, los respectivos valores de Q_{ox} encontrados a distintos potenciales de adsorción pueden referirse a la oxidación de especies de distinta naturaleza química y no ser, por ello, comparables entre sí.

Sin embargo, la sustitución de θ por Q no puede afectar profundamente a la forma general de la curva $Q-V_{ads}$. Muestra de ello son las curvas $\theta - V_{ads}$, de forma similar a la expuesta en la figura 3, halladas en otros trabajos, en los cuales los valores de θ fueron determinados por métodos independientes de Q , como, por ejemplo, mediante medidas capacitativas.

Como era de esperar, la adsorción del propileno es máxima en la llamada zona de d.c.e., para la cual la superficie del electrodo está al máximo libre de oxígeno e hidrógeno adsorbidos. Para potenciales inferiores a +150 mV y superiores a +450 mV la adsorción del propileno decae, más bruscamente por el lado de la adsorción de hidrógeno y paulatinamente por la del oxígeno. En el caso presente no se puede hablar de un potencial de adsorción máxima, sino de una zona de máxima adsorción, ya que las diferencias entre las cantidades adsorbidas a +200 mV y +400 mV son insignificantes. La corriente que atraviesa la interfase metal-solución durante la adsorción en esta zona de potenciales es prácticamente nula, lo cual indica que el único proceso que

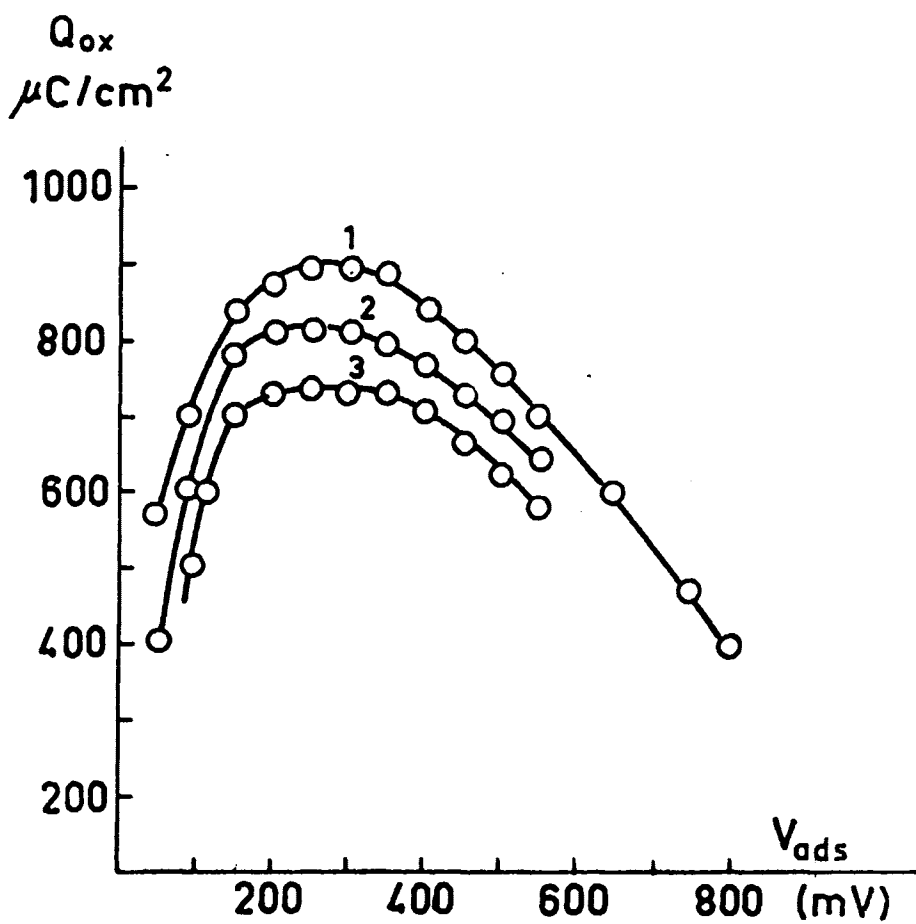


Figura 3

$HClO_4$ 1,5N; 65 °C.

curva 1: $p = 1$ atm.

curva 2: $p = 0,08$ atm.

curva 3: $p = 0,02$ atm.

tiene lugar es la adsorción del propileno, sin que ésta se vea interferida por reacción electroquímica alguna.

El decrecimiento de Q_{ox} para potenciales superiores a +450 mV puede tener distintas causas: desplazamiento de las moléculas adsorbidas de propileno por moléculas de agua de distinta orientación, adsorción competitiva de las moléculas de oxígeno o radicales OH, desorción del propileno producida por su oxidación electroquímica. Esta última alternativa es, ciertamente, la más plausible, puesto que a partir de 500 mV se inicia, simultáneamente a la adsorción del oxígeno, la oxidación anódica del propileno.

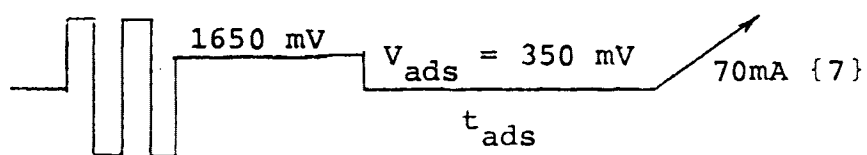
De la figura 3 se desprende que los valores de Q_{ox} obtenidos después de una polarización estacionaria a +700 y +800 mV, o sea, a potenciales para los cuales los procesos de adsorción y oxidación transcurren simultáneamente, no decae en ningún caso a cero. La velocidad de adsorción es, por lo tanto, para estos valores de potencial, superior a la velocidad de la oxidación anódica.

El decrecimiento de Q_{ox} para potenciales inferiores a +150 mV está producido, sin duda alguna, por la hidrogenación del propileno.

La forma de la curva $Q_{ox} - V_{ads}$, así como la posición de la zona de máxima adsorción, no se ven afectadas de modo apreciable por la variación de la presión parcial. Solo el máximo de la curva se agudiza un poco más al crecer dicha presión.

3.2. Cinética del proceso de adsorción

Para el estudio de la cinética de la adsorción del propileno sobre el electrodo de platino se han trazado las curvas de carga galvanostáticas para distintos tiempos de adsorción y potencial de adsorción constante e igual a 350 mV. El tratamiento aplicado al electrodo se puede expresar esquemáticamente del modo siguiente:



Una vez trazadas las curvas de carga se calculan, por el procedimiento indicado anteriormente, los valores de Q_{ox} para cada tiempo de adsorción utilizado y se trazan las curvas $Q_{ox} - t_{ads}$ representadas en la figura 4. Se puede observar que la adsorción crece rápidamente en los primeros tiempos, evolucionando a continuación más lentamente hasta alcanzar un valor prácticamente estacionario. Los tiempos de adsorción que se han estudiado están comprendidos entre 10 s y 10 min. Los valores de Q_{ox} para tiempos de adsorción inferiores a 10 s son poco reproducibles, debido, probablemente, a que la superficie del electrodo, perturbada por el tratamiento de activación, necesita un cierto tiempo para estabilizarse. El estado estacionario de adsorción se alcanza al cabo de 5 a 7 min.

La representación gráfica de la relación $Q_{ox} - t_{ads}$ es de difícil interpretación y no permite determinar las le-

yes cinéticas a las que obedece el proceso de adsorción. Por esta razón, y como es costumbre en casos similares, las curvas $Q_{ox} - t_{ads}$ son expresadas en coordenadas semi-logarítmicas ($Q_{ox} - \log t_{ads}$), lo cual facilita su interpretación posterior. En las figuras 5 y 6 se pueden ver las curvas experimentales así expresadas, obtenidas para distintas presiones parciales de propileno y varias temperaturas.

Todas las curvas presentan una parte rectilínea que finaliza en un peldaño de saturación, el cual es alcanzado tanto más rápidamente cuanto más alta es la temperatura o menor la presión parcial. Los valores de Q_{ox} relativos a $t_{ads} = 10$ s son muy elevados, sobre todo para 65° y 80°C . Esto demuestra que la adsorción es extremadamente rápida en los primeros instantes y se encuentra, al iniciarse las medidas, en una fase bastante avanzada de su evolución.

Se puede observar también que la pendiente de las rectas varía en función de la temperatura y de la presión parcial.

Para describir la velocidad del proceso de adsorción se puede aplicar la ecuación cinética (32):

$$V_{ads} \equiv \frac{d\theta}{dt} = K_{ads} C \exp\left[-E^\circ/RT\right] \exp\left[-\alpha f\theta\right] \quad \{8\}$$

en donde:

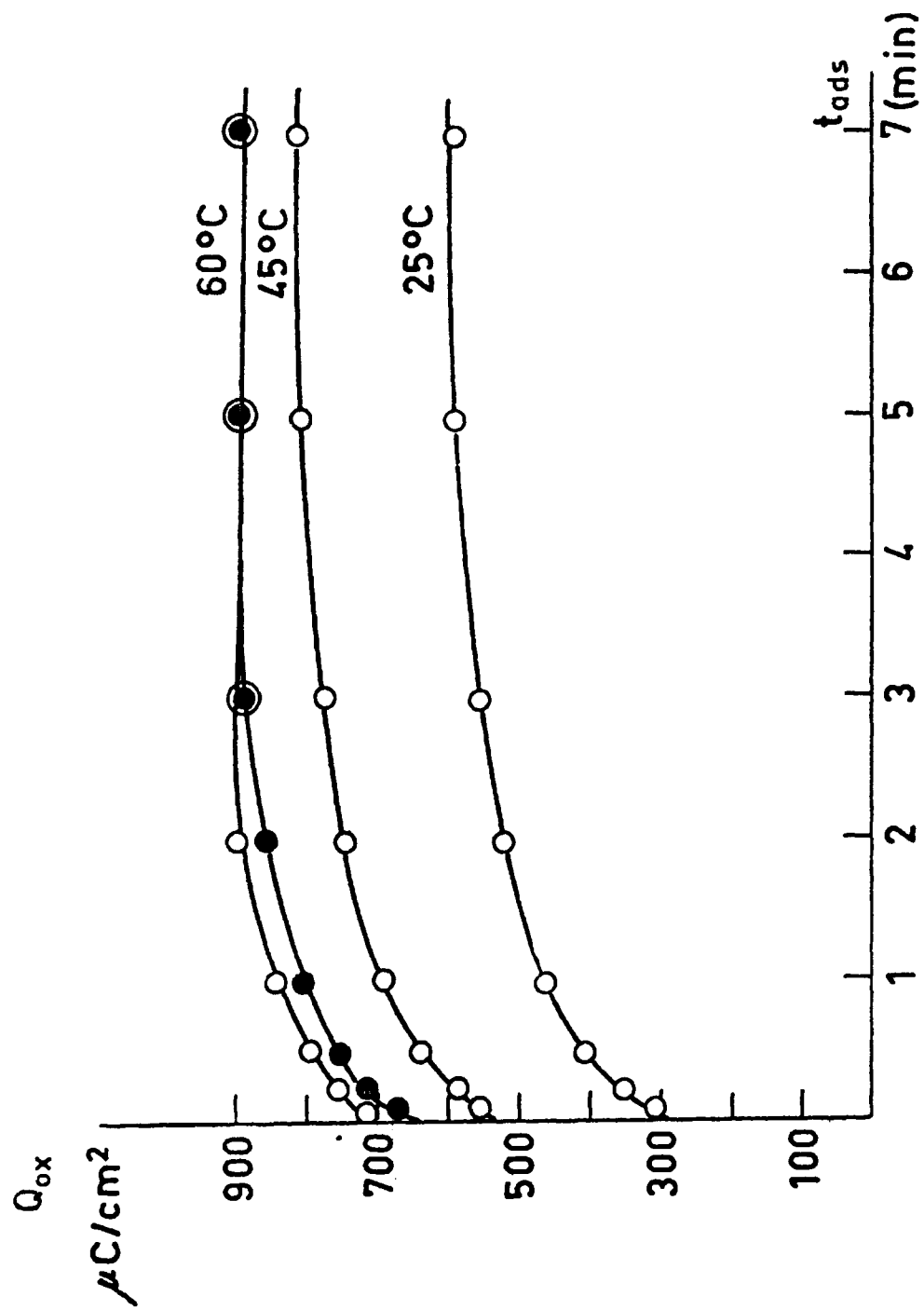


Figura 4

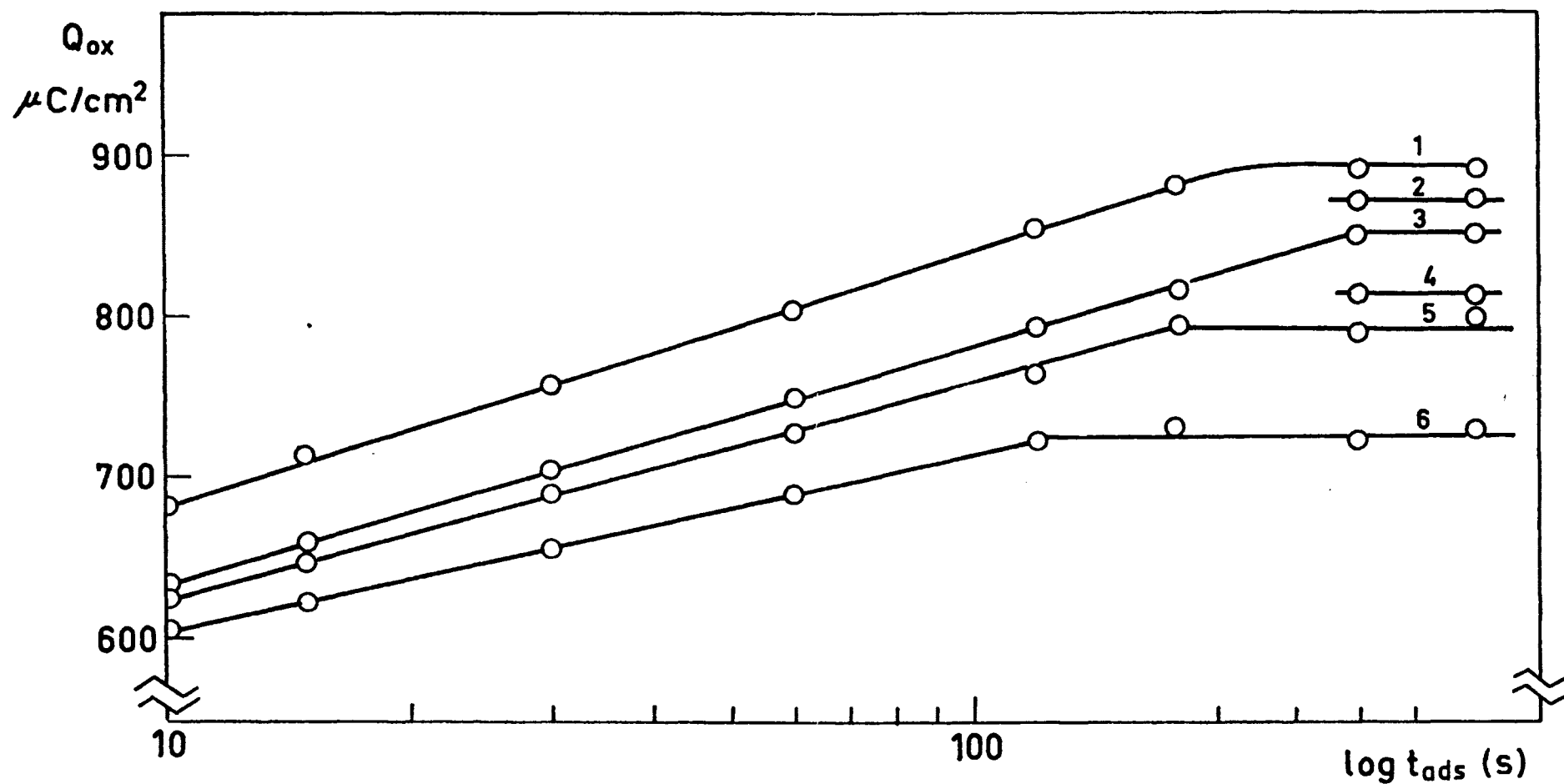


Figura 5

$V_{ads} = 350 \text{ mV}$; 65°C ; $p = 1 \text{ atm}/1/$; $0,48 \text{ atm}/2/$; $0,25 \text{ atm}/3/$

$0,097 \text{ atm}/4/$; $0,08 \text{ atm}/5/$; $0,02 \text{ atm}/6/$

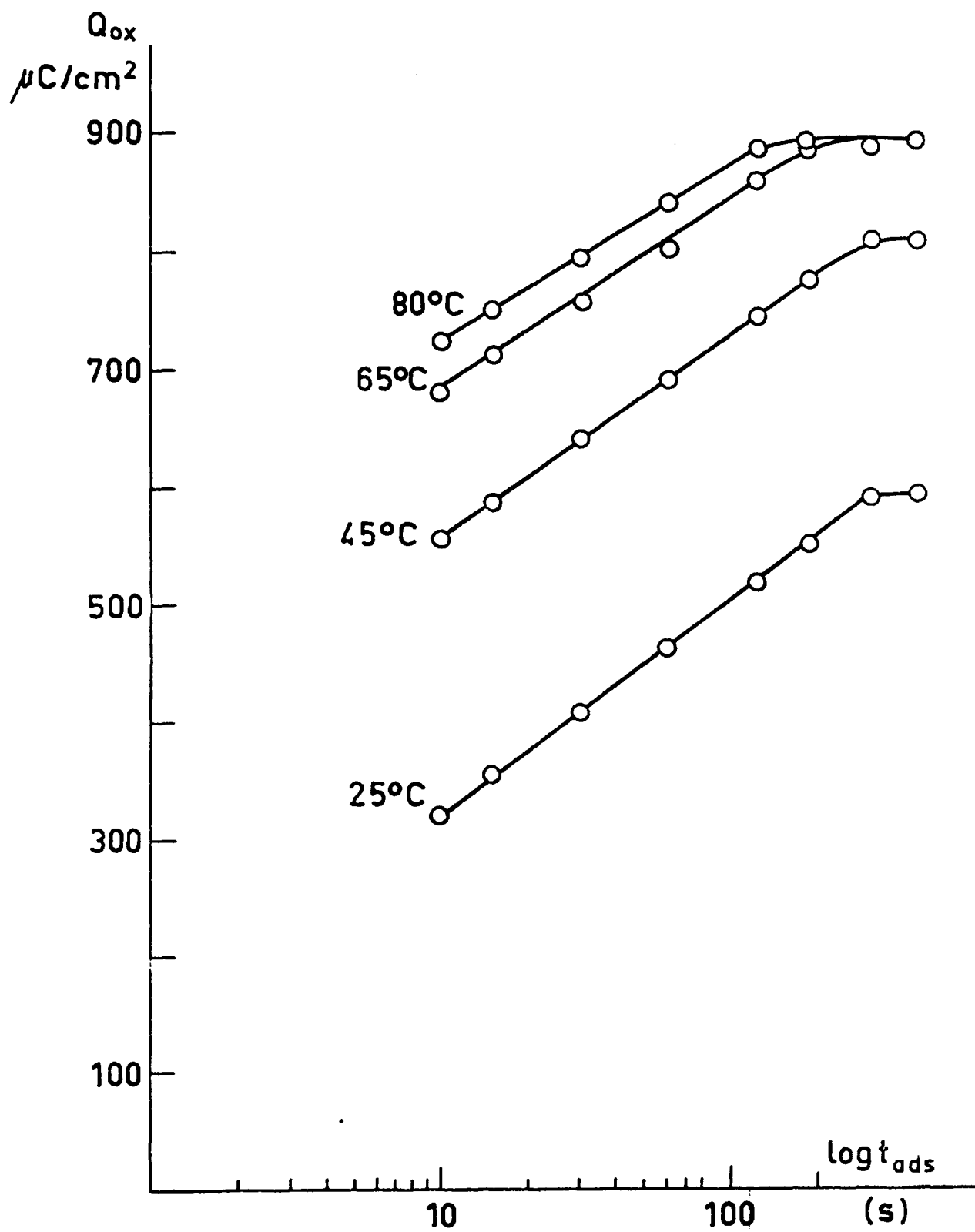


Figura 6

V_{ads} - velocidad de adsorción

K_{ads} - constante de adsorción

C - concentración de la sustancia en el volumen de la solución.

θ - recubrimiento superficial de la sustancia

E^0 - energía de activación de adsorción para $\theta=0$

f - coeficiente de heterogeneidad

α - coeficiente de proporcionalidad $0 < \alpha < 1$,
cuya magnitud depende de la forma de la barrera energética del proceso de activación y tiene el significado de un factor de simetría. En el caso de una adsorción no activada $\alpha = 1$.

La ecuación {8} está basada en el concepto de heterogeneidad superficial, formulado originalmente por Temkin. Según este autor, la superficie sobre la cual se efectúa la adsorción es, a escala atómica, heterogénea desde el punto de vista energético, pero la distribución de "centros activos" es, no obstante, uniforme. Así, según el modelo energético de Temkin la energía de activación de adsorción decrece linealmente al aumentar el recubrimiento superficial, lo cual se traduce en la ecuación siguiente (33)

$$E_{\theta} = E^0 + \alpha fRT \quad \{9\}$$

en donde:

E_0 es la energía de activación para un recubrimiento θ .

Para E^0 y (αf) constantes la ecuación {8} toma la forma habitual de la ecuación cinética de Elovich (34), corrientemente utilizada en catálisis heterogénea en fase gaseosa, así como en los estudios electroquímicos de adsorción (35, 36):

$$V_{ads} \equiv \frac{d\theta}{dt} = a \exp \left[-\alpha' \theta \right] \quad \{10\}$$

Expresando la ecuación {8} en forma logarítmica:

$$\ln V_{ads} \equiv \ln \frac{d\theta}{dt} = \ln(K_{ads}C) - \frac{E^0}{RT} - \alpha f \theta \quad \{11\}$$

$$\log V_{ads} \equiv \log \frac{d\theta}{dt} = \log (K_{ads}C) - \frac{E^0}{2,3 RT} - \frac{\alpha f}{2,3} \theta \quad \{12\}$$

Teniendo en cuenta que los valores de θ no son accesibles por el método experimental empleado, la ecuación {12} puede ser expresada en función de Q_{ox} utilizando para ello la relación que une normalmente a estas dos magnitudes:

$$\theta = Q/210 \cdot 10^{-6} \nu \quad \{13\}$$

en donde: $\nu = \frac{n}{m}$

siendo:

ν - el número de electrones por sitio superficial,

n - número de electrones necesarios a la oxidación completa de una molécula adsorbida,

- 34 -

m - número de sitios superficiales ocupados por una molécula adsorbida,
 $210 \cdot 10^{-6}$ (en C cm⁻²) - carga eléctrica asociada a la transferencia de un electrón por átomo superficial.

La ecuación {12} expresada en función de Q_{ox} será:

$$\log\left(\frac{dQ_{ox}}{dt}\right) \equiv \log V_{ads} = \log(210 \cdot 10^{-6} v K_{ads} C) - \frac{E^0}{2,3 RT} - \left[\frac{\alpha f}{2,3 \cdot 210 \cdot 10^{-6} v} \right] Q_{ox} \quad \{14\}$$

Simplificando:

$$\log V_{ads} = \log V_0 - \alpha' Q_{ox} \quad \{15\}$$

donde:

$$\alpha' = \frac{\alpha f}{2,3 \cdot 210 \cdot 10^{-6} v} \quad \{16\}$$

$$\text{y } \log V_0 = \log(210 \cdot 10^{-6} v K_{ads} C) - \frac{E^0}{2,3 RT} \quad \{17\}$$

V_0 es, por lo tanto, la velocidad inicial de adsorción ($Q_{ox} = 0$).

Las velocidades de adsorción V_{ads} son calculadas partiendo de la relación:

$$\frac{dQ_{ox}}{dt} = \frac{dQ_{ox}}{d \ln t} \cdot t \quad \{18\}$$

siendo t el tiempo de adsorción.

Para ello se traza inicialmente la relación gráfica $Q_{ox} - \log t_{ads}$, expresada en la figura 6. Se determinan a continuación las pendientes de las partes rectilíneas y utilizando la relación {18} las velocidades de adsorción para distintos valores de Q_{ox} .

En la Tabla 1 están expuestos los valores experimentales de Q_{ox} , hallados para distintos tiempos de adsorción y las cuatro temperaturas mencionadas. Como ya se señaló anteriormente en el capítulo relacionado con las técnicas experimentales, los valores de Q_{ox} expuestos son el promedio de los obtenidos en varias mediciones, cuando la dispersión de éstas no sobrepasa la cantidad de $\pm 30 \mu C \text{ cm}^{-2}$.

De este modo son trazadas las rectas de la figura 7, que expresan la variación de la velocidad de adsorción del propileno en función de la cantidad adsorbida. Para las cuatro temperaturas estudiadas (25° , 45° , 65° y $80^\circ C$) la velocidad de adsorción decrece al aumentar Q_{ox} y este decrecimiento es tanto mayor cuanto más alta es la temperatura.

Extrapolando a $Q_{ox} = 0$ se pueden alcanzar los valores de $\log V_o$ para cada temperatura y de ahí, expresando la variación de $\log V_o$ en función de $1/T$, la energía de activación E° del proceso de adsorción. Efectivamente, según la ecuación {17} se obtiene:

$$E^\circ = - \left[\frac{d \log V_o}{d(1/T)} \right] 2,3 R \quad \cdot \{19\}$$

TABLA 1

HClO₄ 1,5N V_{ads} = +350 mV

p = 1 atm

t _{ads} (s)	Q _{ox} en C cm ⁻²			
	25°C	45°C	65°C	80°C
10	318.10 ⁻⁶	560.10 ⁻⁶	678.10 ⁻⁶	722.10 ⁻⁶
15	356.10 ⁻⁶	588.10 ⁻⁶	712.10 ⁻⁶	750.10 ⁻⁶
30	411.10 ⁻⁶	643.10 ⁻⁶	758.10 ⁻⁶	796.10 ⁻⁶
60	465.10 ⁻⁶	692.10 ⁻⁶	805.10 ⁻⁶	843.10 ⁻⁶
120	520.10 ⁻⁶	745.10 ⁻⁶	857.10 ⁻⁶	886.10 ⁻⁶
180	555.10 ⁻⁶	776.10 ⁻⁶	881.10 ⁻⁶	894.10 ⁻⁶
300	592.10 ⁻⁶	812.10 ⁻⁶	888.10 ⁻⁶	898.10 ⁻⁶
420	592.10 ⁻⁶	812.10 ⁻⁶	898.10 ⁻⁶	898.10 ⁻⁶
$\frac{dQ_{ox}}{d \log t_{ads}} (C^{-1} cm^2)$	~1,80.10 ⁻⁴	~1,7.10 ⁻⁴	~1,65.10 ⁻⁴	~1,55.10 ⁻⁴

De la figura 8 se ve que la relación entre log V_o y 1/T es aproximadamente rectilínea entre 45 y 80°C, mientras que el valor de log.V_o correspondiente a 25°C está netamente desplazado.

De la inclinación de la recta entre 80° y 45°C se obtiene un valor para la energía de activación de adsorción de 22.500 cal/mol, aproximadamente.

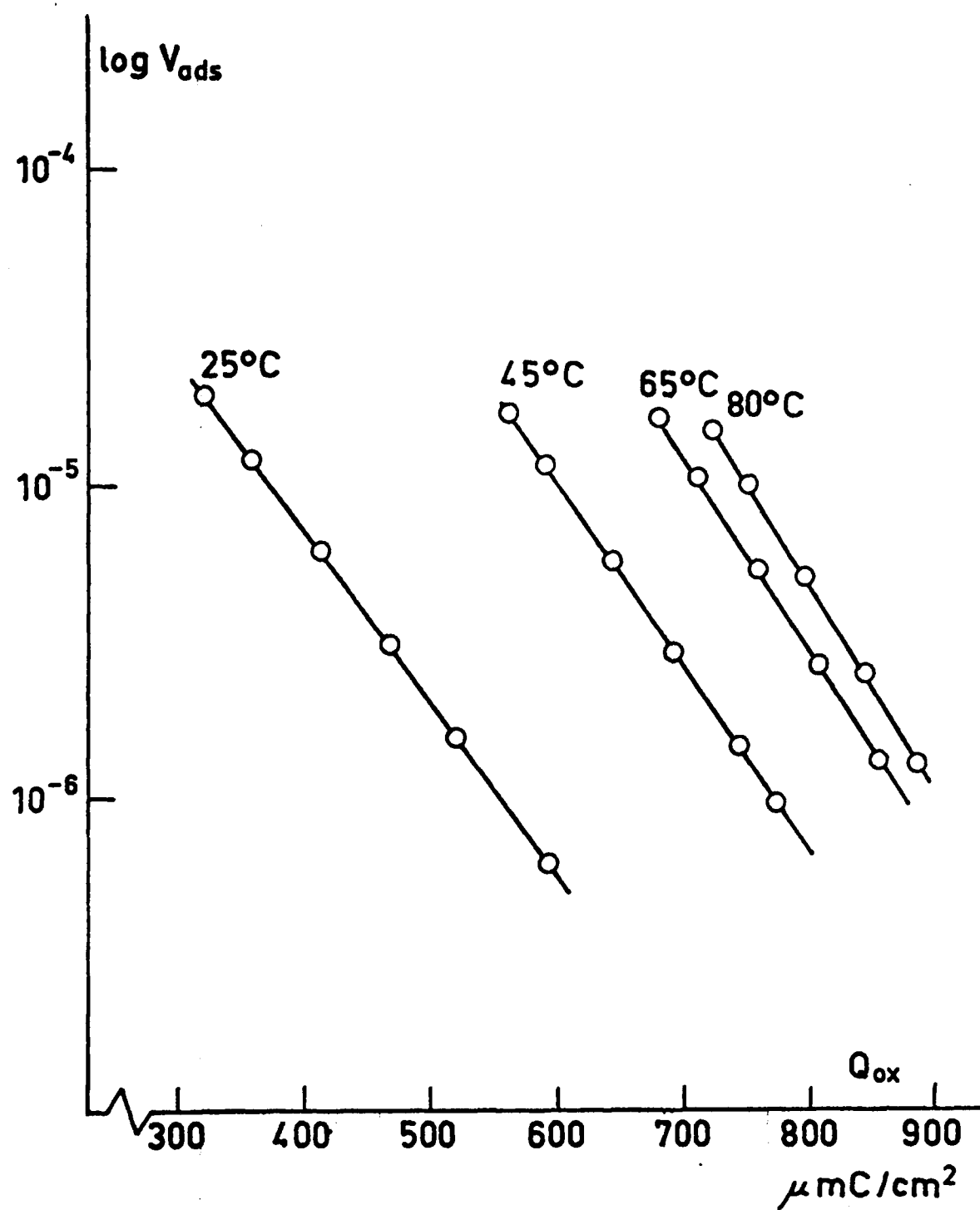


Figura 7

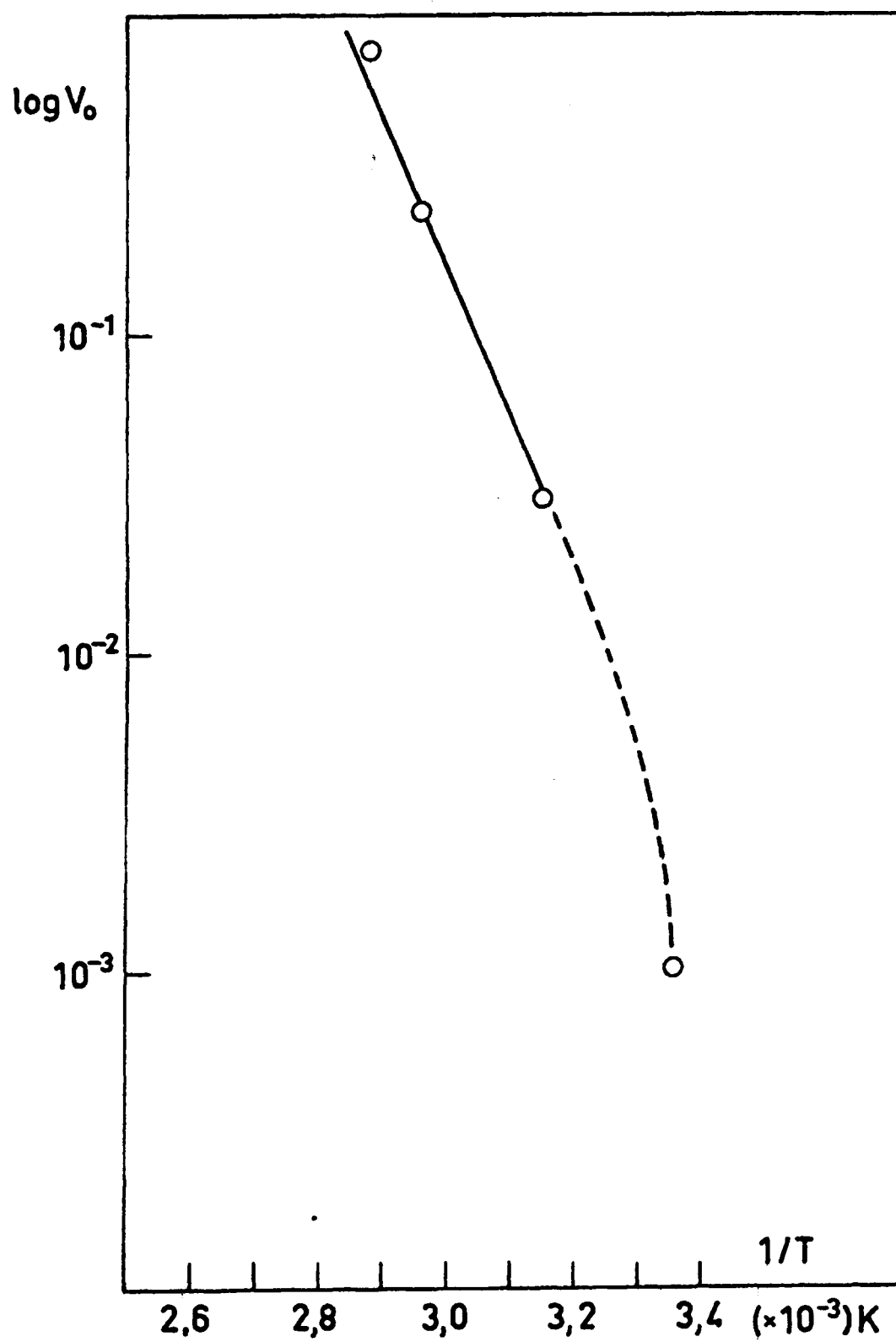


Figura 8

En la Tabla 2 están resumidos los datos relativos a las velocidades iniciales de adsorción V_0 y los coeficientes α' para las temperaturas estudiadas. Como se puede comprobar, las velocidades iniciales, así como los coeficientes α' , aumentan al crecer la temperatura.

TABLA 2

T°C	25	45	65	80
V_0 (C m ⁻² s ⁻¹)	$1 \cdot 10^{-3}$	$3,1 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-1}$	$8 \cdot 10^{-1}$
α' (C ⁻¹)	$5,5 \cdot 10^{+3}$	$5,9 \cdot 10^{+3}$	$6,25 \cdot 10^{+3}$	$6,7 \cdot 10^{+3}$

Analizando la relación {16} se observa que son varios los factores que pueden influir sobre α' , a saber, α , m , n y f . La acción que por separado puede ejercer cada uno de estos factores resulta, en el caso presente, difícil de apreciar. En realidad, todos ellos están estrechamente unidos entre sí, puesto que reflejan directamente la magnitud de las fuerzas de interacción, repulsivas o atractivas, que actúan entre las moléculas adsorbidas y entre éstas y la superficie del electrodo. En función de estas interacciones, la molécula adsorbida puede sufrir destrucciones de mayor o menor grado, pasando de una deshidrogenación disociativa a un "cracking" molecular. El número de electrones por sitio

superficial, $v = \frac{n}{m}$, tenderá a disminuir a medida que aumenta la destrucción o disociación de la molécula adsorbida, ya que m será más grande para los fragmentos moleculares que para la molécula entera. Por otro lado, las variaciones de n en función del grado de disociación de la molécula serán relativamente pequeñas. Ciertamente, las variaciones de n se deben esencialmente a la deshidrogenación, si es que tiene lugar, de la molécula durante el periodo de adsorción. Si se supone una oxidación completa a CO_2 se necesitarán por término medio $4e$ para la oxidación de cada átomo de carbono y un solo electrón por átomo de hidrógeno.

3.3. Isoterma de adsorción

En la mayor parte de los casos, los procesos de adsorción de compuestos orgánicos sobre electrones de platino aparecen a primera vista como altamente irreversibles, debido a las destrucciones, a veces bastante importantes, que sufren las moléculas adsorbidas. No obstante, esta irreversibilidad es solo aparente y más bien está ligada al carácter lento del proceso de desorción (no-electroquímica) y a su alta energía de activación (37). Las experiencias demuestran, que al cabo de un cierto tiempo de adsorción, variable según el compuesto, se alcanza un valor estacionario de recubrimiento que permanece constante con el tiempo (38-40). Este valor límite de recubrimiento depende de la concentración en la solución del compuesto orgánico en cuestión, lo que equivale a admitir la existencia de un equilibrio entre

θ y el potencial químico de la molécula orgánica. Por estas razones, a pesar de las destrucciones o transformaciones que se operen en la molécula orgánica, el proceso de adsorción no puede considerarse como enteramente irreversible.

Para el trazado de la isoterma de adsorción del propileno se toman de las curvas de la figura 5 los valores límites (correspondientes a $t_{ads} = 7$ min) de Q_{ox} para cada presión parcial estudiada y se traza a continuación, la relación $Q_{ox} - \log p$, expresada en la figura 9. La curva, después de una parte rectilínea, presenta un peldaño de saturación, que se inicia a partir de $p = 0,25$ atm. La pendiente de la recta es igual a:

$$b \equiv \frac{dQ_{ox}}{d \log p} = 110 \cdot 10^{-6} \text{ (C cm}^{-2}\text{)} \quad \{20\}$$

La isoterma obtenida es, por lo tanto, de tipo semilogarítmico y, en primera aproximación, se puede identificar con una isoterma de Temkin (33, 37, 41), válida para $0,2 \leq \theta \leq 0,8$ y cuya expresión simplificada es:

$$\theta = c^{te} + \frac{2,3}{f} \log p \quad \{21\}$$

en donde:

c^{te} - es una constante, función del potencial del electrodo y del recubrimiento.

Haciendo uso de la relación {13}, la ecuación {21} se puede transcribir:

$$Q_{ox} = C_1^{te} + \left[\frac{2,3 \cdot 210 \cdot 10^{-6} v}{f} \right] \log p \quad \{22\}$$

Así, la pendiente de la isoterma resulta ser:

$$b \equiv \frac{dQ_{ox}}{d \log p} = \frac{2,3 \cdot 210 \cdot 10^{-6} v}{f} = 110 \cdot 10^{-6} \quad \{23\}$$

de donde se deduce:

$$f = 4,4 v \quad \{24\}$$

Introduciendo este valor en la ecuación {16}, reagrupando los términos y recordando que a 65°C $\alpha' = 6,25 \cdot 10^{+3}$, se obtiene:

$$\alpha' = \frac{4,4}{4,83 \cdot 10^{-4}} = 6,25 \cdot 10^{+3} \quad \{25\}$$

de donde se deduce:

$$\alpha = 0,68$$

La adsorción del propileno es, por lo tanto, activada.

3.4. Valoración aproximativa de f y v

El valor máximo de Q_{ox} alcanzado en el transcurso de las experiencias es de $898 \mu C \text{ cm}^{-2}$, obtenido para: 65°C, $p = 1 \text{ atm}$, $t_{ads} = 7 \text{ min}$, $V_{ads} = 350 \text{ mV}$.

Suponiendo que en estas condiciones $\theta_{pr} = 1$, se

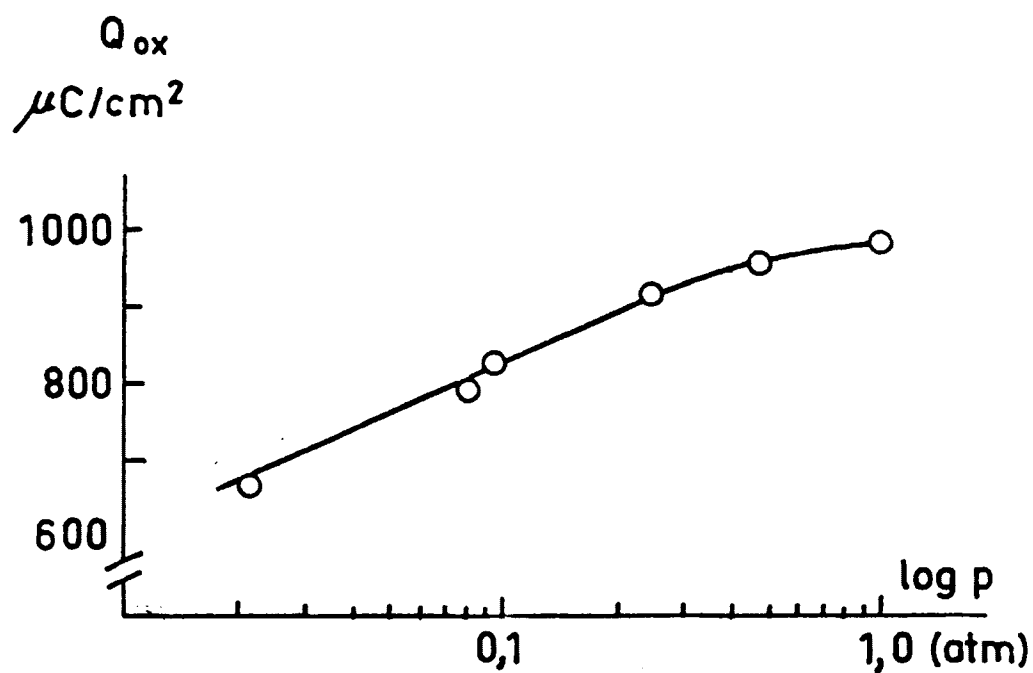


Figura 9

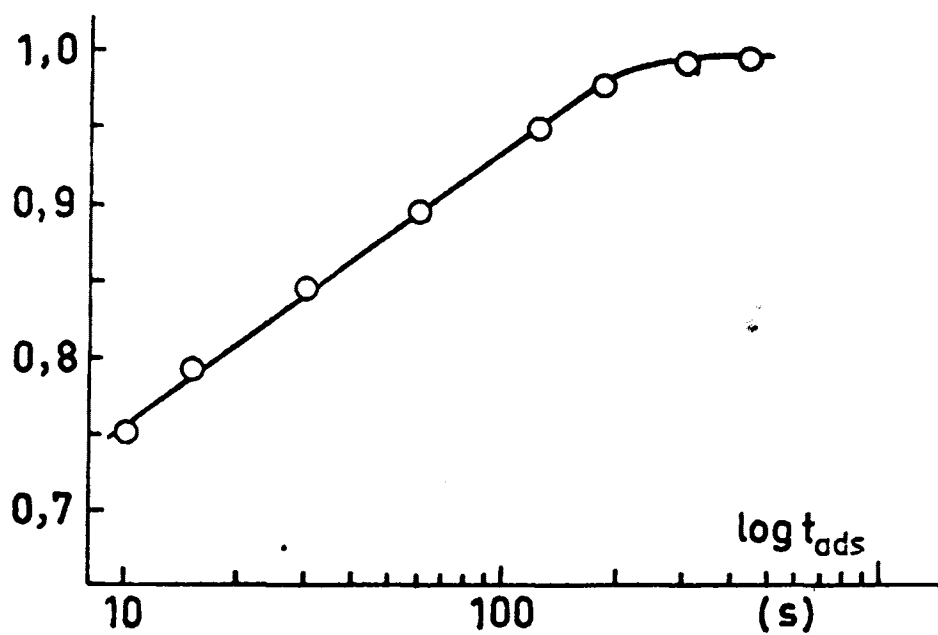


Figura 10

pueden calcular unos recubrimientos superficiales relativos sobre la base de:

$$\theta_{pr} = \frac{Q_{ox}^t}{Q_{ox}^{max}} \quad \{26\}$$

en donde:

Q_{ox}^t - valor de Q después de un tiempo t de adsorción

$$Q_{ox}^{max} = 898 \mu C \text{ cm}^{-2}.$$

Este modo de proceder es válido a condición de admitir que v permanece constante entre Q_{ox}^t y Q_{ox}^{max} , lo cual no es exactamente cierto. El error que puede surgir del no-cumplimiento de esta condición no es grande, si los cálculos se limitan a los valores de Q_{ox} a temperatura y presión parcial constantes.

En la figura 10 se expresa la relación $\theta - \log t_{ads}$ obtenida. La parte rectilínea de la curva presenta una pendiente igual a:

$$\frac{d\theta}{d \log t_{ads}} = 0,180 \quad \{27\}$$

Partiendo de la ecuación cinética de Elovich, o de su expresión simplificada (37):

$$\theta = C^{te} + \frac{2,3}{\alpha f} \log t_{ads} \quad \{28\}$$

se determina el valor de f , puesto que:

$$\frac{2,3}{\alpha f} = 0,180 \quad \{29\}$$

introduciendo el valor de α , se encuentra:

$$f = \frac{2,3}{0,68 \cdot 0,180} = 18,3 \quad \{30\}$$

Los valores de f normalmente hallados en la oxidación anódica de compuestos orgánicos sobre platino en medio ácido oscilan entre 4 y 14 (42, 43), aunque no son raros los casos cuando $f > 20$ (44).

Conociendo el valor de f y haciendo uso de la relación {24} se determina v :

$$v = \frac{18,3}{4,4} = 4,1 \quad \{31\}$$

Si en la oxidación completa de una molécula de propileno no-disociada se utilizan 18 e, el número de sitios superficiales (referidos al hidrógeno) ocupados por ésta será:

$$m = \frac{n}{v} = \frac{18}{4,1} = 4,4 \quad \{32\}$$



IV. CURVAS DE CARGA CATODICAS

4.1. Obtención y descripción de las curvas de carga catódicas

Para el trazado de las curvas de carga catódicas, o curvas de descarga, se envía, al finalizar la etapa de adsorción, un impulso de corriente catódica destinado a reducir el propileno previamente adsorbido sobre el electrodo. Por lo demás, las condiciones de adsorción, a saber, el valor del potencial y el tiempo de adsorción, son idénticas a las que se impusieron para el trazado de las curvas de carga anódicas, anteriormente descritas.

En la figura 11 están reproducidas las curvas de descarga obtenidas para $V_{ads} = 350$ mv y distintos tiempos de adsorción, y en la figura 12 para $t_{ads} = 7$ min y varios valores de potencial de adsorción.

Comparando estos dos grupos de curvas se pueden deducir las siguientes conclusiones:

- 1.- el máximo inicial de sobretensión (primer mínimo en la figura) aparece cuando se dan las condiciones de máxima adsorción, o sea, para altos recubrimientos superficiales de propileno.
- 2.- para un mismo potencial de adsorción la sobretensión de reducción crece, aunque levemente, a medida que aumenta el tiempo de adsorción.

270

3.- las curvas de descarga (curva 4, figura 12), trazadas después de una prepolarización del electrodo a +50 mV, no presenta peldaño alguno de reducción.

Curvas de forma análoga a las aquí presentadas han sido halladas por otros autores para la hidrogenación y deshidrogenación en circuito abierto del etano y etileno sobre platino platinado (45), así como en el caso de otros compuestos orgánicos (46 - 49). La presencia del máximo inicial de sobretensión ha sido también observada, cuando el θ por la sustancia orgánica estudiada era cercano a la unidad, en condiciones que aseguraban la no-intervención de la difusión en el proceso de transferencia electrónica (50, 51).

La forma un tanto compleja de la curva de descarga y los cambios que se operan en ella al variar algunas de las condiciones experimentales son el reflejo directo de la complejidad de los fenómenos que se desarrollan en el electrodo.

Se puede admitir que el máximo de sobretensión inicial, que aparece cuando la adsorción es óptima, va unido a las dificultades que encuentran los iones H^+ para descargarse sobre una superficie al máximo recubierta por moléculas de propileno. Este mismo fenómeno fue anteriormente observado (52, 53) al estudiar la influencia de las capas de adsorción de compuestos orgánicos sobre la velocidad de una reac

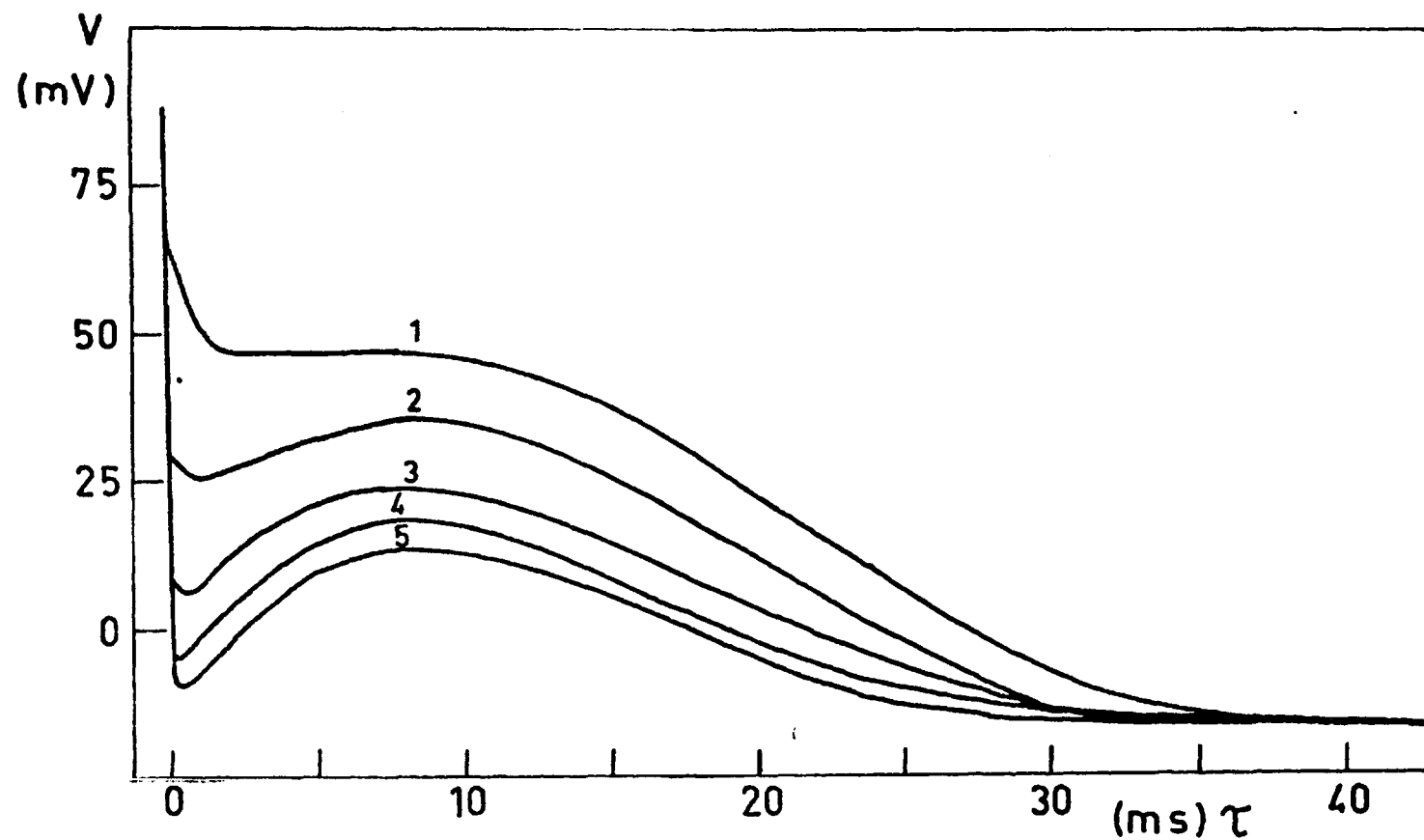


Figura 11

$V_{\text{ads}} = 350 \text{ mV}; p = 1 \text{ atm.}$

$t_{\text{ads}} = 0.15 \text{ s (1); 1 min. (2); 3 min. (3); 5 min. (4); 7 min. (5).}$

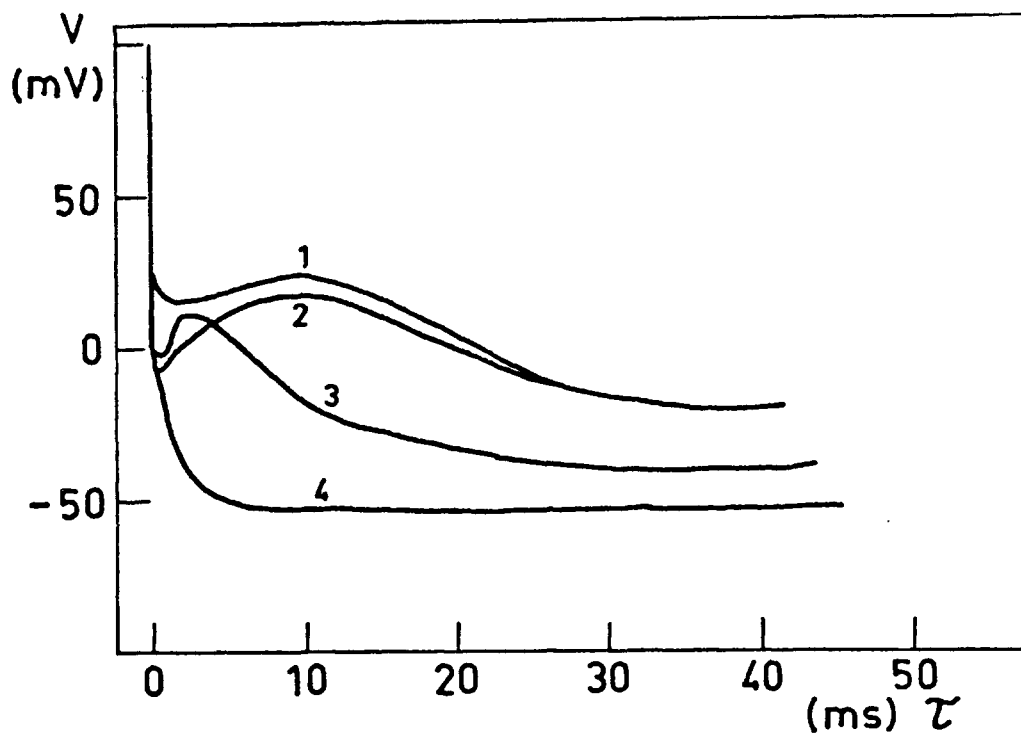


Figura 12

$t_{\text{ads}} = 7 \text{ min.}; p = 1 \text{ atm.}$

$V_{\text{ads}} = 450 \text{ mV (1)}; 350 \text{ mV (2)}; 100 \text{ mV (3)}; 50 \text{ mV (4)}.$

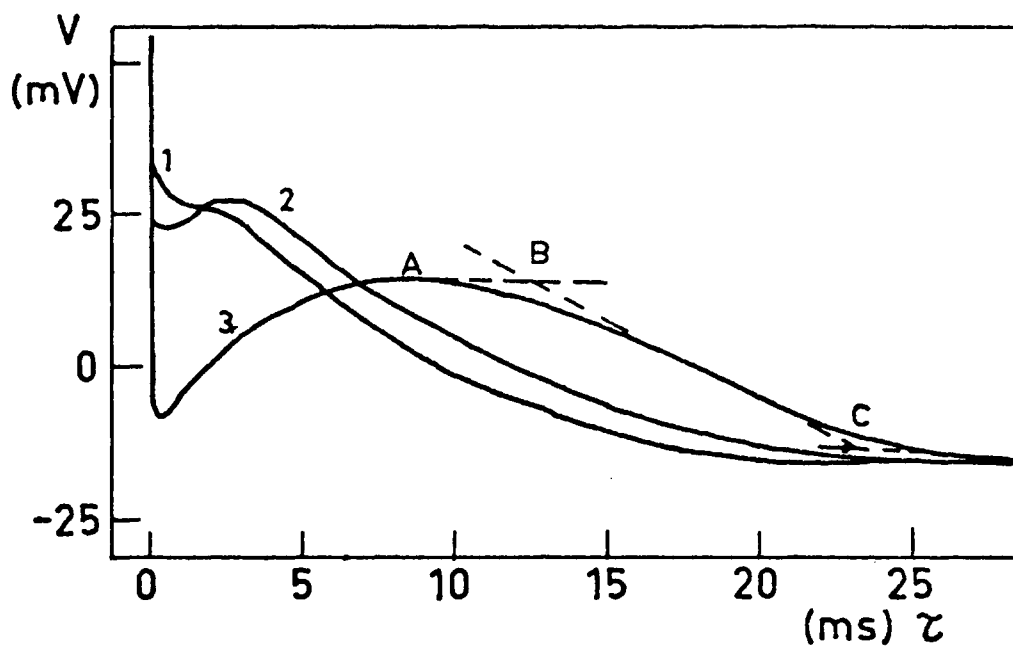


Figura 13

$V_{\text{ads}} = 350 \text{ mV}; t_{\text{ads}} = 7 \text{ min.}$

$p = 0,01 \text{ atm. (1)}; 0,097 \text{ atm. (2)}; 1 \text{ atm. (3)}.$

ción electroquímica dada.

El hidrógeno adsorbido, que se forma al desplazarse el potencial del electrodo en dirección catódica, es activo respecto a las moléculas del propileno adsorbido y reacciona con ellas, produciendo un desplazamiento del potencial hacia valores más positivos. En el punto A de la curva de descarga (figura 13) las velocidades de las reacciones de formación de H_{ads} y de su desaparición por interacción con el propileno, se igualan y el potencial del electrodo se mantiene constante hasta que el decrecimiento de recubrimiento θ_{pr} del propileno produce un nuevo desplazamiento del potencial que finaliza con el desprendimiento de hidrógeno.

Se pueden formular, no obstante, otras explicaciones que tiendan a interpretar la forma de estas curvas. Así, por ejemplo, se podría admitir, que el máximo inicial de sobretensión se debe a una transferencia electrónica directa o a una desorción no-electroquímica de una fracción del propileno adsorbido. Pero ninguna de estas interpretaciones, examinada detalladamente, puede explicar en su totalidad las variaciones que se operan en la forma de las curvas de descarga bajo la acción de los diversos parámetros experimentales, como: p, t_{ads}, V_{ads}, i .

Por otro lado, el hecho de que la longitud de la onda aumente con la presión parcial del propileno (figura 13)

demuestra, sin lugar a dudas, su asociación con la reducción del propileno.

La lectura del tiempo de transición de la onda de reducción τ_r es bastante difícil e insegura. Se puede proceder de dos modos distintos, señalados en la figura 13, a saber:

- el tiempo se cuenta desde el inicio de la curva hasta el punto B, a partir del cual se produce una inflexión en el trazado de la curva. De este modo se obtienen los valores τ_r^{onda} .
- se mide el tiempo de transición total τ_r^t , contando desde el principio de la curva hasta el punto C, cuyo potencial corresponde ya al desprendimiento de hidrógeno. Del valor de τ_r^t así obtenido se descuenta el tiempo de transición $\tau_r^{N_2}$, medido, en idénticas condiciones, en la solución de fondo.

Este último modo de proceder equivale a admitir, que una vez reducido todo el propileno adsorbido, el hidrógeno ocupa a su vez toda la superficie liberada.

Los valores de Q_r^{onda} , calculados según el primer procedimiento, son inferiores a los reales, puesto que el recubrimiento de propileno en el punto B de la curva no tiene razón de ser igual a cero. Efectivamente, las medidas indican que siempre:

$$\tau_r^t - \tau_r^{\text{onda}} > \tau_r^{N_2} \quad \{33\}$$

La diferencia entre los valores de Q_r^t (corregido el efecto de la solución de fondo) y Q_r^{onda} aumenta al disminuir la intensidad de la corriente del impulso catódico (figura 14). Como se puede observar, para $i = 70$ mA y $p = 1$ atm la acción de la difusión no ha sido todavía enteramente eliminada y afecta en grado mayor a la segunda parte de la curva de descarga.

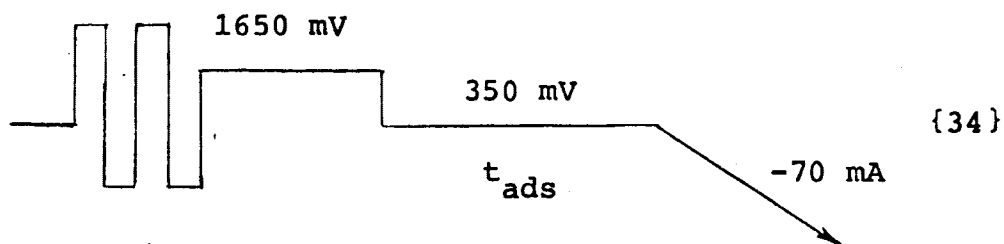
A la vista de todo lo antedicho, se seleccionan, para los cálculos posteriores, los valores de Q_r^t calculados según el segundo procedimiento, por corresponder mejor, a nuestro modo de ver, a la realidad del proceso electroquímico, cuya evolución describe la curva de descarga. Estos valores serán corregidos de la influencia de la difusión por extrapolación a $i \rightarrow \infty$.

Para las presiones parciales de propileno de 0,02 y 0,097 los valores de Q_r^t permanecen constantes en función de la intensidad de corriente del impulso catódico, cuando ésta es superior a 60 mA. En esas condiciones la acción de la difusión es despreciable y no necesita ser corregida.

4.2. Variación de la cantidad Q_r^t en función de t_{ads} .

Trabajando en condiciones de adsorción idénticas a las empleadas para la obtención de $Q_{\text{ox}} - t_{\text{ads}}$ se trazaron

las curvas de descarga para distintos tiempos de adsorción. El modo de proceder, por analogía con {7}, se puede representar esquemáticamente como:



Representado gráficamente las cantidades Q_R^t , hallada experimentalmente para distintas presiones parciales, en función de $\log t_{ads}$ se obtienen la serie de curvas de la figura (15).

Contrariamente a los resultados obtenidos en el trazado de las curvas de carga anódicas, aquí los valores de Q_R^t disminuyen a medida que crece el tiempo de adsorción. Si se tiene en cuenta que en ambos casos, en el de la oxidación y reducción del propileno, se ha partido siempre de un mismo estado de adsorción, definido éste por un recubrimiento superficial dado, los resultados aquí obtenidos parecen difícilmente explicables. La posibilidad, discutida ya anteriormente, de que las cantidades Q_R^t no estén asociadas al propileno adsorbido, se debe descartar, ya que en el intervalo de t_{ads} estudiado el incremento de la presión parcial de propileno influye positivamente sobre Q_R^t (véase figura 15).

Siguiendo el procedimiento utilizado en el trazado de las curvas de carga, se han tomado los valores de Q_R^t ob-

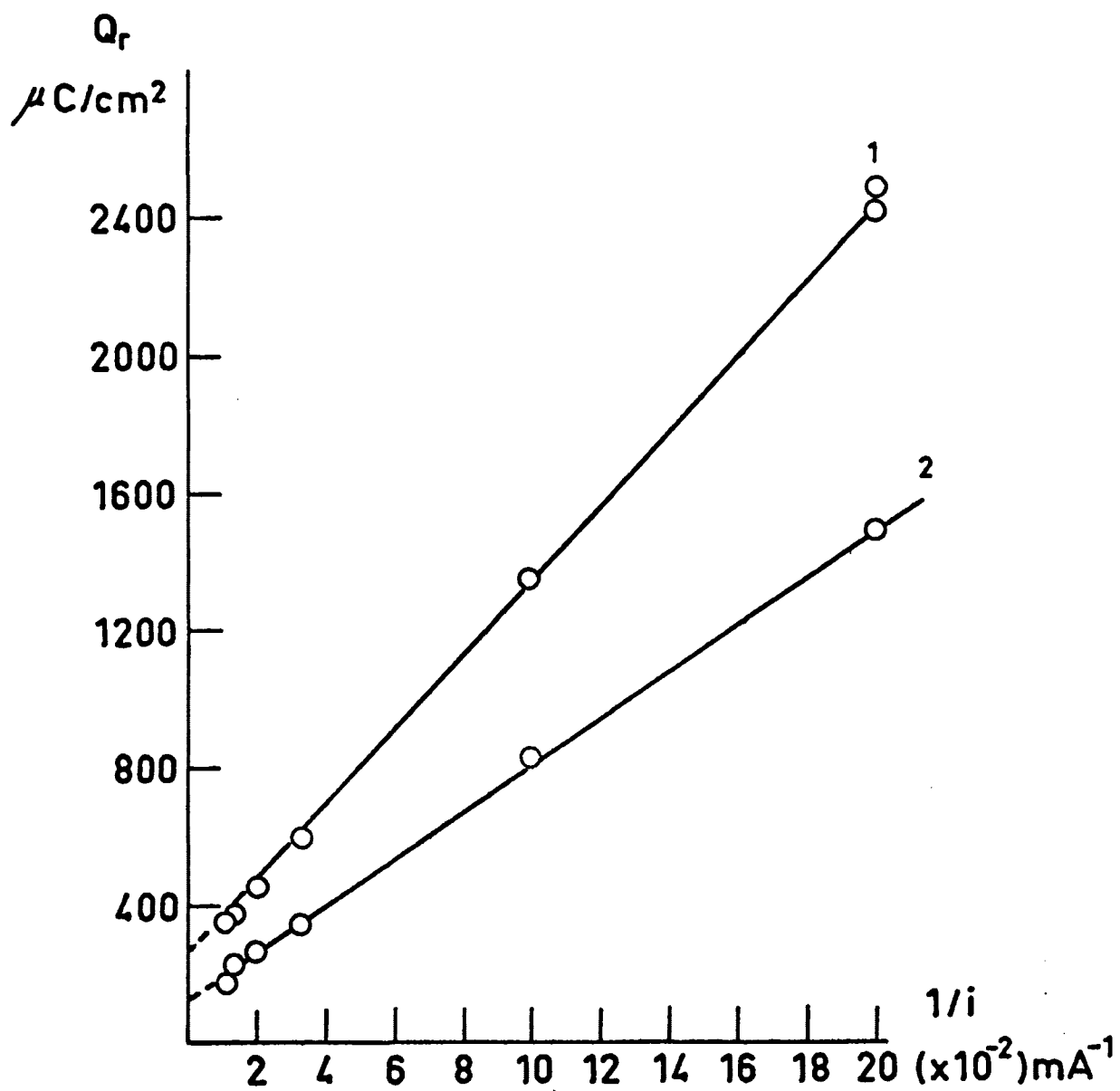


Figura 14

$V_{\text{ads}} = 350 \text{ mV}; 65^\circ\text{C}; p=1 \text{ atm.}$

curva 1: Q_r^t

curva 2: Q_{onda}^t

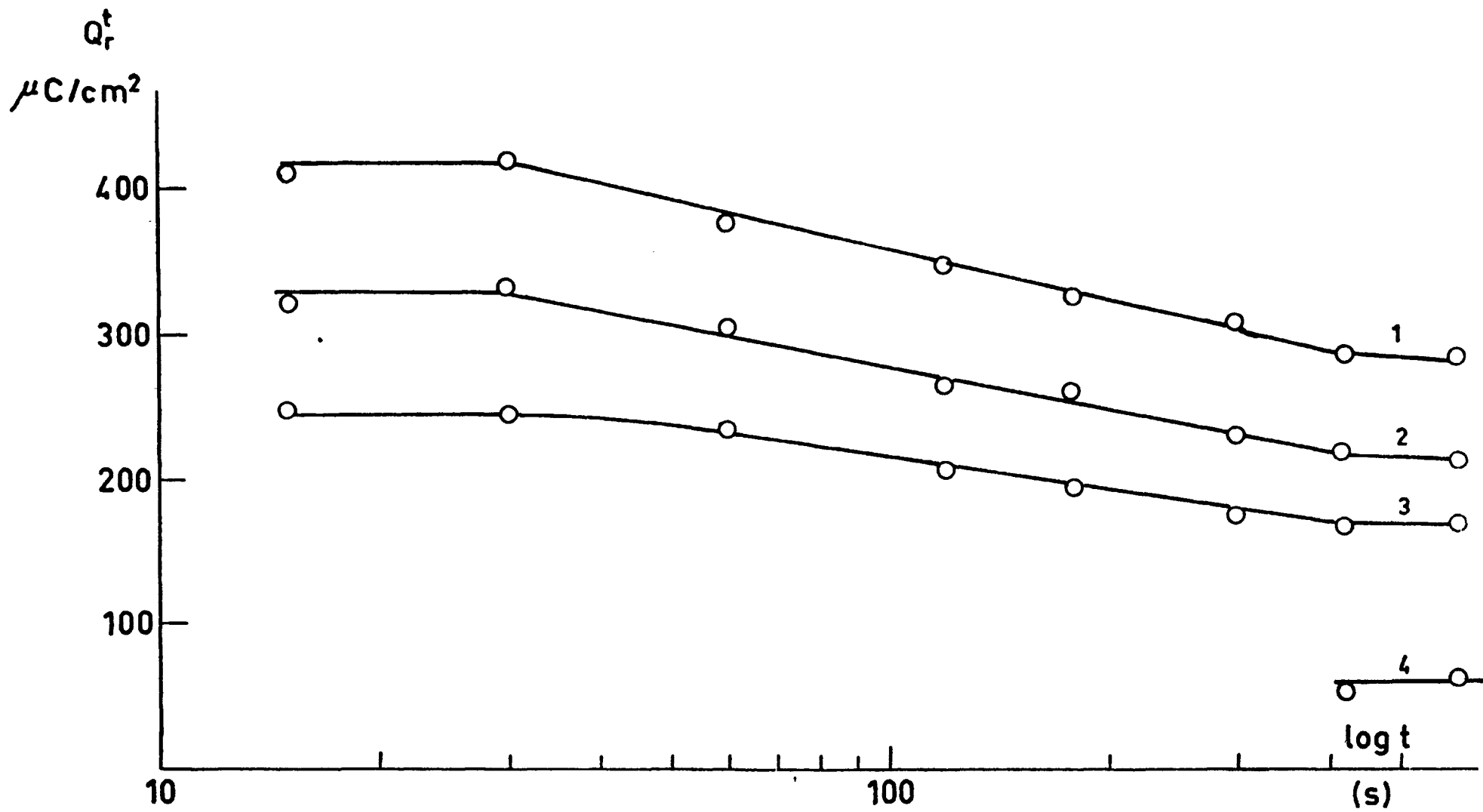


Figura 15

$p=1 \text{ atm}/1/; 0,25 \text{ atm}/2/; 0,097 \text{ atm}/3/; 0,02 \text{ atm}/4/$

tenidos después de 7 min de adsorción para las distintas presiones parciales y temperaturas. Las Tablas 3 y 4 resumen estos resultados y la figura 16 expresa la variación $Q_r^t - \log p$ para 65°C. La relación es rectilínea y el peldaño de saturación está poco marcado. La pendiente de la recta es:

$$b \equiv \frac{dQ_r^t}{d \log p} = 135 \cdot 10^{-6} \text{ (C cm}^{-2}\text{)} \quad \{35\}$$

o sea, ligeramente superior a la obtenida en el trazado de las curvas de carga anódicas.

Tabla 3

p atm.	Q_{ox} C cm ⁻²	Q_r^t C cm ⁻²	Q_{ox}/Q_r^t
0,02	725 10 ⁻⁶	62 10 ⁻⁶	11,6
0,097	815 "	170 "	4,8
0,25	855 "	220 "	3,9
1,0	898 "	275 "	3,2

Tabla 4

T °C	Q_{ox} C cm ⁻²	Q_r^t C cm ⁻²	Q_{ox}/Q_r^t
25	592 10 ⁻⁶	431 10 ⁻⁶	1,4
45	812 "	360 "	2,3
65	898 "	275 "	3,2
80	898 "	170 "	5,3

Aparentemente la relación $Q_r^t - \log t_{ads}$ presenta todas las características de un proceso de desorción. Sin embargo, los resultados obtenidos anteriormente demuestran, sin lugar a dudas, que la cantidad de propileno adsorbido sobre el electrodo aumenta con el tiempo de adsorción hasta alcanzar un valor estacionario. La posibilidad de que en el transcurso de la reducción, o sea, durante el tiempo que dura el impulso de corriente catódica, pueda producirse una desorción no-electroquímica de una fracción del propileno adsorbido se debe descartar atendiendo a las siguientes razones:

La desorción no-electroquímica del propileno, si tuviese lugar, sería tanto más importante cuando más grande fuese el tiempo de duración del impulso de corriente o menor su intensidad. En ese caso y en condiciones que aseguren la no-intervención de la difusión, los valores de Q_r^t tenderían a decrecer al disminuir la intensidad de corriente de reducción. Las medidas realizadas a $p = 0,097$ atm muestran que los valores de Q_r^t , obtenidos en idénticas condiciones de adsorción, permanecen constantes para impulsos de corriente de 60, 70 y 90 mA de intensidad.

Según estos hechos el decrecimiento de Q_r^t al aumentar el tiempo de adsorción no se puede interpretar como debido a un simple proceso de desorción no-electroquímica.

Los resultados obtenidos pueden ser explicados sobre

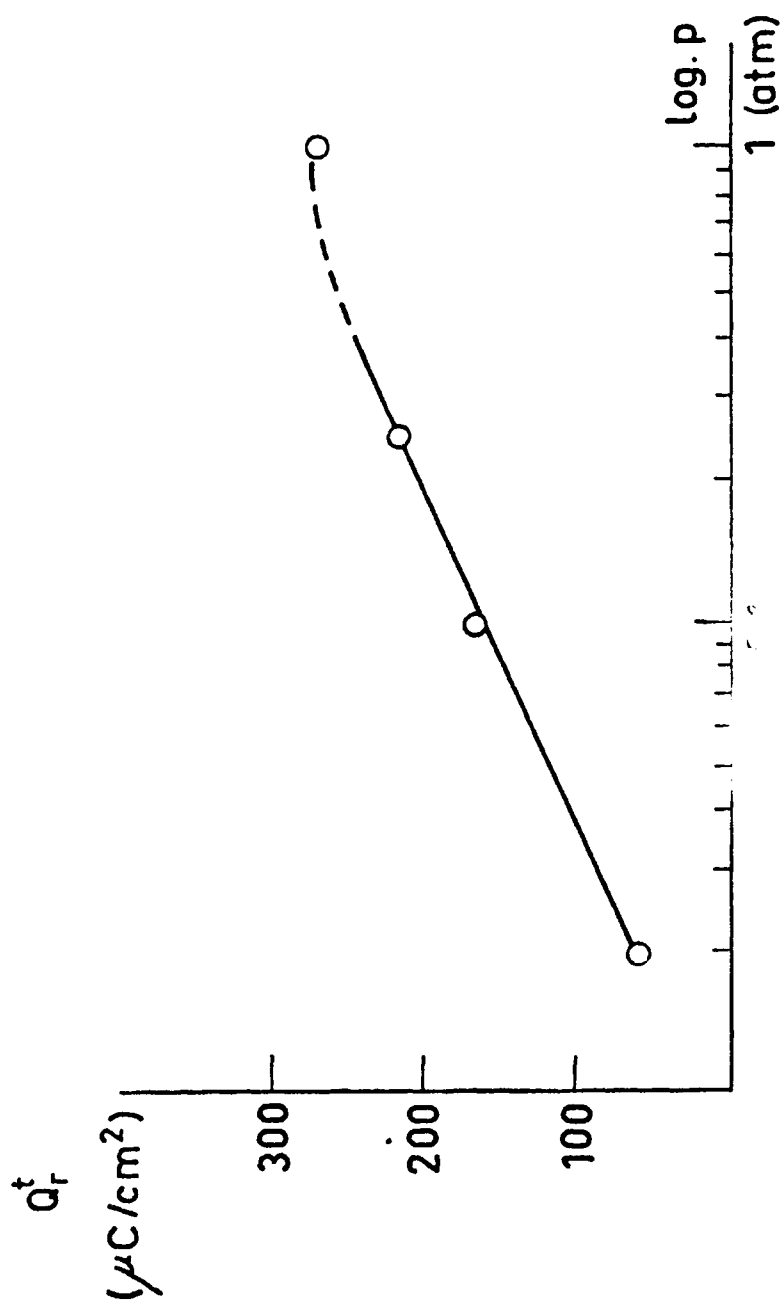


Figura 1b

$V_{\text{ads}} = 350 \text{ mV}$; $p = 1 \text{ atm}$; 65°C ; $t_{\text{ads}} = 7 \text{ min.}$

la base de admitir que la concentración de especies adsorbidas, capaces de reducirse posteriormente, disminuye a medida que avanza el tiempo de su permanencia en la superficie del electrodo, o sea, t_{ads} . Efectivamente, las cantidades Q_r^t están asociadas únicamente a las especies adsorbidas que son electroquímicamente activas frente a la reacción de reducción y nada indican acerca de la totalidad de las otras especies presentes en la superficie. Así, la concentración superficial de partículas orgánicas, generadas en la adsorción del propileno, electroquímicamente activas frente a la reacción de oxidación o de reducción varía de modo distinto con el tiempo. Dicho de otra forma:

$$\theta_{ox} \neq \theta_r \quad \circ \quad \theta_{ox} \neq \theta_r \quad (36)$$

para cada momento t_{ads} .

Estos hechos indican claramente que en la molécula de propileno, al adsorberse sobre el electrodo, se operan una serie de transformaciones que originan la formación de especies intermedias de distinta naturaleza química y electroquímica.

Observando las curvas de la figura 15 se ve que los valores de Q_r^t , alcanzados en los primeros tiempos de adsorción, son muy elevados. Así, por ejemplo, para $p = 1$ atm y $t_{ads} = 15$ s se obtiene $Q_r^t = 410 \mu C/cm^2$, valor que corresponde aproximadamente a la carga eléctrica necesaria a la formación de dos monocapas de hidrógeno adsorbido. Este resul-

tado hace suponer que ya en estos primeros tiempos de adsorción la molécula adsorbida de propileno ha sufrido, además de una deshidrogenación de más de un átomo de hidrógeno, una destrucción bastante más avanzada. La carga eléctrica necesaria a la hidrogenación de los fragmentos moleculares pobres en hidrógeno será siempre, en estas condiciones, superior a la utilizada en la hidrogenación de la molécula entera de propileno.

A medida que aumenta t_{ads} y se adsorben nuevas cantidades de propileno se incrementan las interacciones entre los fragmentos moleculares o radicales adsorbidos en la superficie del electrodo y entre éstos y las nuevas moléculas de propileno, facilitando con ello la formación de nuevas especies no-reducibles electroquímicamente.

4.3. Relación experimental entre los valores de Q_{ox} y Q_r^t

Las reacciones de oxidación y reducción del propileno no son desde el punto de vista tanto químico, como electroquímico, distintas e independientes, ya que ambas son procesos irreversibles. Por ello, la comparación que se puede hacer entre Q_{ox} y Q_r^t se justifica únicamente si el proceso de adsorción del propileno sobre el electrodo, que constituye el punto de partida de ambas reacciones, es idéntico en los dos casos. Además, la acción de la difusión sobre el transcurso de las dos reacciones, la de oxidación y la de reducción, debe ser eliminada. De este modo, las cantidades Q_{ox} y Q_r^t tendrán un factor común, el recubrimiento total del

electrodo por partículas orgánicas (θ_t).

La razón entre Q_{ox} y Q_r^t , en condiciones experimentales idénticas y para un θ_t dado, deberá indicar directamente la relación entre el número de electrones utilizados en la oxidación y reducción de la misma cantidad de propileno adsorbido. Así:

$$\frac{Q_{ox}}{Q_r^t} = \frac{n_{ox}}{n_r} \quad (37)$$

En las Tablas 3 y 4 se exponen los valores de Q_{ox}/Q_r^t obtenidos para distintas presiones parciales y temperaturas, respectivamente. En la Tabla 5, los obtenidos para $p = 1 \text{ atm}$, $t = 65^\circ\text{C}$, $V_{ads} = 350 \text{ mV}$ en función del tiempo de adsorción.

Tabla 5

t_{ads} (s)	Q_{ox} $C \text{ cm}^{-2}$	Q_r^t $C \text{ cm}^{-2}$	Q_{ox}/Q_r^t
15	712 10^{-6}	410 10^{-6}	1,7
30	758 "	422 "	1,8
60	805 "	374 "	2,1
120	857 "	350 "	2,4
180	881 "	328 "	2,7
300	888 "	312 "	2,8
420	898 "	275 "	3,2

Como se puede observar, la razón entre Q_{ox} y Q_r^t tiende a aumentar rápidamente con el crecimiento de la temperatura.

ra y del tiempo de adsorción, disminuyendo, por el contrario, al elevarse la presión parcial.

Si las moléculas de propileno adsorbido permaneciesen inalterables en el electrodo, la razón de (n_{ox}/n_r) debería ser igual a 9 (18:2). Los valores hallados están muy por debajo de esa cantidad, excepción hecha del correspondiente a $p = 0,02$, que resulta, por el contrario, demasiado elevado. La expresión {37} no es, en verdad, demasiado justa, puesto que las cantidades Q se refieren a las concentraciones superficiales /o recubrimientos/ de las entidades electroquímicamente activas y no a la concentración orgánica total. Teniendo en cuenta la ecuación {3} la relación {37} se deberá transcribir:

$$\frac{Q_{ox}}{Q_r^t} = \frac{n_{ox} \Gamma_{ox}}{n_r \Gamma_r} \quad (38)$$

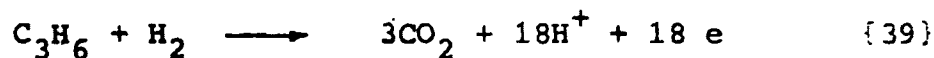
Aunque resulta imposible determinar por separado las magnitudes n y Γ , los resultados alcanzados ponen claramente de manifiesto la existencia de fuertes interacciones superficiales, que conducen a la formación de especies adsorbidas, cuya naturaleza química, y también electroquímica, se ve fuertemente influenciada por las variables experimentales: t_{ads} , p , $t^\circ C$.

V. ENSAYOS ANALITICOS

5.1. Determinación del dióxido de carbono

La determinación de la cantidad de CO_2 producida durante la oxidación anódica del propileno a potencial constante permite calcular el rendimiento faradaico de dicha reacción.

De acuerdo con el esquema de la reacción de oxidación completa del propileno a CO_2 :



la cantidad, en moles, de CO_2 producida en este proceso es:

$$\text{CO}_2 = \frac{3 \text{ it}}{18\text{F}} = \frac{3Q}{18\text{F}} \quad \{40\}$$

La cantidad real de CO_2 producida en la reacción de oxidación se determina mediante absorción del CO_2 en una cantidad conocida de solución valorada de hidróxido de bario. El exceso de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ se determina por titulación con ácido clorhídrico valorado, empleando como indicador la fenolftaleína.

Las medidas se realizaron a 65°C en HClO_4 1,5N, polarizando el electrodo potencioestáticamente a +850 mV. En el circuito de polarización se intercaló un integrador de corriente "Tacussel". Durante todo el tiempo que duraron las medidas se hacía pasar continuamente el propileno al compartimento del electrodo de trabajo con el fin de mante-

ner el estado de saturación del electrolito y arrastrar al mismo tiempo hacia la salida el CO_2 producido. Después de cortar el circuito de polarización se enviaba durante 15 minutos nitrógeno. A la salida de los gases se pusieron tres frascos lavadores con cantidades conocidas de la solución de hidróxido de bario. Se realizaron en total tres medidas de cerca de 4 horas de duración cada una. Una prueba en "blanco", realizada en idénticas condiciones pero en solución saturada de nitrógeno, permitió determinar la cantidad de electricidad asociada a la oxidación del electrodo. Esta cantidad se descontó de las halladas en presencia de propileno en la solución.

El rendimiento faradaico calculado sobre la base de la ecuación {40} y de las cantidades de CO_2 halladas experimentalmente, resultó ser de $(94 \pm 3\%)$. Según este resultado, la oxidación anódica del propileno a CO_2 es prácticamente directa.

5.2. Cromatografía de gases

En el trabajo presente el análisis cromatográfico en fase gaseosa ha sido aplicado exclusivamente a la identificación cualitativa de los productos de la reacción de reducción del propileno. La finalidad que se persigue al proceder a este análisis es la de conseguir información acerca de los productos intermedios generados durante la adsorción. Efectivamente, si la adsorción del propileno so

bre el platino es, como se sospecha, de tipo disociativo, deberán aparecer en los productos de la reducción hidrocarburos de peso molecular inferiores al del propileno.

Resulta obvio señalar que esta información no se puede obtener por cromatografía de los productos de la oxidación del propileno, ya que independientemente del tipo de compuesto intermedio que se forme, el producto final será siempre el CO_2 .

Dado el tipo de información que se desea obtener, las condiciones de operación han sido las siguientes:

El electrodo de trabajo, en este caso, una red de platino de gran superficie, se polarizaba potencioestáticamente a +350 mV durante 2 min, y en otra serie de experiencias, durante 7 min. En ese tiempo se hacía pasar a través del electrolito (HClO_4 1,5N, 65°C) propileno gaseoso para mantener el estado de saturación; 30 s antes de finalizar la adsorción se cortaba la corriente de propileno y se enviaba a continuación un impulso de corriente catódica (70mA) hasta que en la pantalla del oscilógrafo desaparecía la onda de reducción. Una nueva corriente de propileno arrastraba la totalidad de los gases hacia la salida de la célula, en donde, después de pasar por dos frascos lavadores enfriados con hielo para eliminar el agua, eran recogidos y acumulados en un recipiente cerrado, mediante un sistema de vasos comunicantes, por una solución saturada de Na_2SO_4 . La

experiencia aquí descrita se repetía de 8 a 10 veces y de la totalidad de la mezcla obtenida se tomaba, mediante una jeringa cromatográfica, un cm^3 de muestra-problema.

Se utilizó un cromatógrafo Perkin-Elmer F-20, con columna de Porapak Q calentada a 100°C y con N_2 como gas portador (*). La identificación de los picos que aparecían en el cromatograma y que correspondían a los componentes de la mezcla, fue establecida mediante comparación con los cromatogramas del gas ciudad, para el cual la columna había sido previamente calibrada.

En los cromatogramas obtenidos aparecían dos picos, anteriores al del propileno y propeno, y que fueron identificados como pertenecientes al metano y etano. Se halló que mientras estos dos picos no aparecían, en idénticas condiciones de sensibilidad, en la muestra en "blanco", tomada directamente de la bala de propileno, el contenido en CH_4 y C_2H_6 , así como sus cantidades relativas, era distinto para las muestras tomadas después de 2 y 7 min de adsorción.

Un ensayo de valoración aproximativa de estas cantidades condujo a los resultados promedios expuestos en la Tabla 6.

(*) Estas medidas se han realizado en el Departamento de Cinética Química de este Instituto.

Tabla 6

t_{ads}	$\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6$	Contenido relativo en 1 cm^3 de muestra
2 min	1:15	6 veces más de CH_4
7 min	1:2,8	

Así, la proporción de etano en la muestra disminuye al pasar de 2 a 7 min de adsorción, mientras que la cantidad total de CH_4 se incrementa en 6 veces.

El propano, que aparecía en grandes cantidades en la muestra-problema, no ha sido valorado, por considerar que su presencia en la muestra, debido al procedimiento empleado, era ajena al proceso de adsorción. Efectivamente, debido a la gran superficie del electrodo de trabajo, la intensidad de la corriente de reducción resultó altamente insuficiente para impedir la acción de la difusión. El propano producido durante la reducción no podía ser, por lo tanto, relacionado con el proceso de adsorción.

VI. REACCION ANODICA DE OXIDACION DEL PROPILENO

6.1. Curvas de polarización

Las curvas de polarización trazadas en régimen estacionario (figura 17) para la oxidación anódica del propileno no pueden ser descompuestas en tres zonas características:

- entre 200 y 500 mV se sitúa la denominada zona de la d.c.e., para cuyos valores de potencial no se produce todavía ni la oxidación del propileno, ni la descarga del agua.
- a partir de 600 mV hasta 850 mV, la curva de polarización evoluciona cumpliendo muy bien la ley de Tafel. La pendiente de esta parte de la curva, trazada en coordenadas $\log i - V$ en medio ácido y a 65°C, es de 190 mV y tiende a crecer al disminuir la presión parcial (figura 18).
- para potenciales anódicamente superiores a 850 mV la intensidad de corriente tiende hacia un valor límite, situado éste a 900 mV y que corresponde, como es sabido, al potencial de pasivación del electrodo de platino en el medio electrolítico estudiado. A partir de este potencial la corriente de oxidación del propileno disminuye paulatinamente, manteniéndose, sin embargo, siempre superior a la intensidad de corriente en la solución de fondo.

Los valores de intensidad de corriente estacionaria a lo largo de la curva de polarización son muy bajos, aunque del mismo orden de magnitud que los normalmente hallados para otros hidrocarburos.

Sobre la figura 18 está igualmente representada la curva de polarización (curva b) trazada a partir de las curvas de carga galvanostáticas, obtenidas para varios valores de intensidad del impulso de corriente. Los valores de potencial que han servido para trazar ésta relación son los correspondientes a la iniciación del peldaño faradaico en la curva de carga corregidos del efecto de la caída óhmica.

Ambas rectas presentan la misma inclinación pero se diferencian por un efecto muy marcado de sobretensión que constituye, ciertamente, un reflejo directo de la naturaleza electrocatalítica del proceso de oxidación.

En el trazado estacionario de la curva de polarización a cada instante se alcanza un estado de equilibrio, o pseudo equilibrio, entre la adsorción y la oxidación. El propileno se adsorbe sobre una superficie que evoluciona continuamente con el tiempo y el potencial compartiendo a partir de 600 mV, con el oxígeno los sitios superficiales de adsorción. La curva de polarización b, por el contrario, ha sido trazada partiendo siempre de un mismo estado superficial y traduce, no tanto la oxidación del propio propileno, como la de los productos intermedios, generados durante

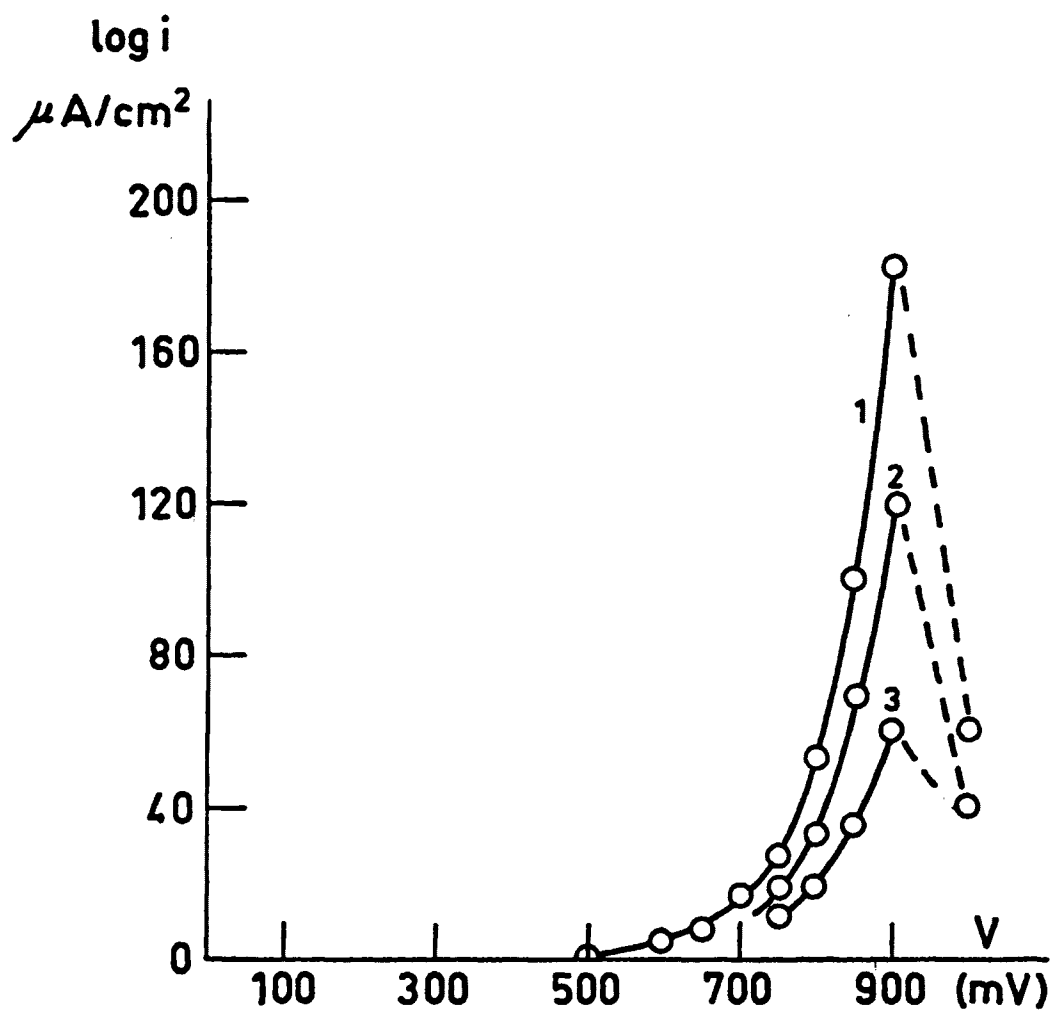


Figura 17

HClO_4 1,5N; 65 °C.

curva 1: $p = 1 \text{ atm.}$

curva 2: $p = 0,08 \text{ atm.}$

curva 3: $p = 0,02 \text{ atm.}$

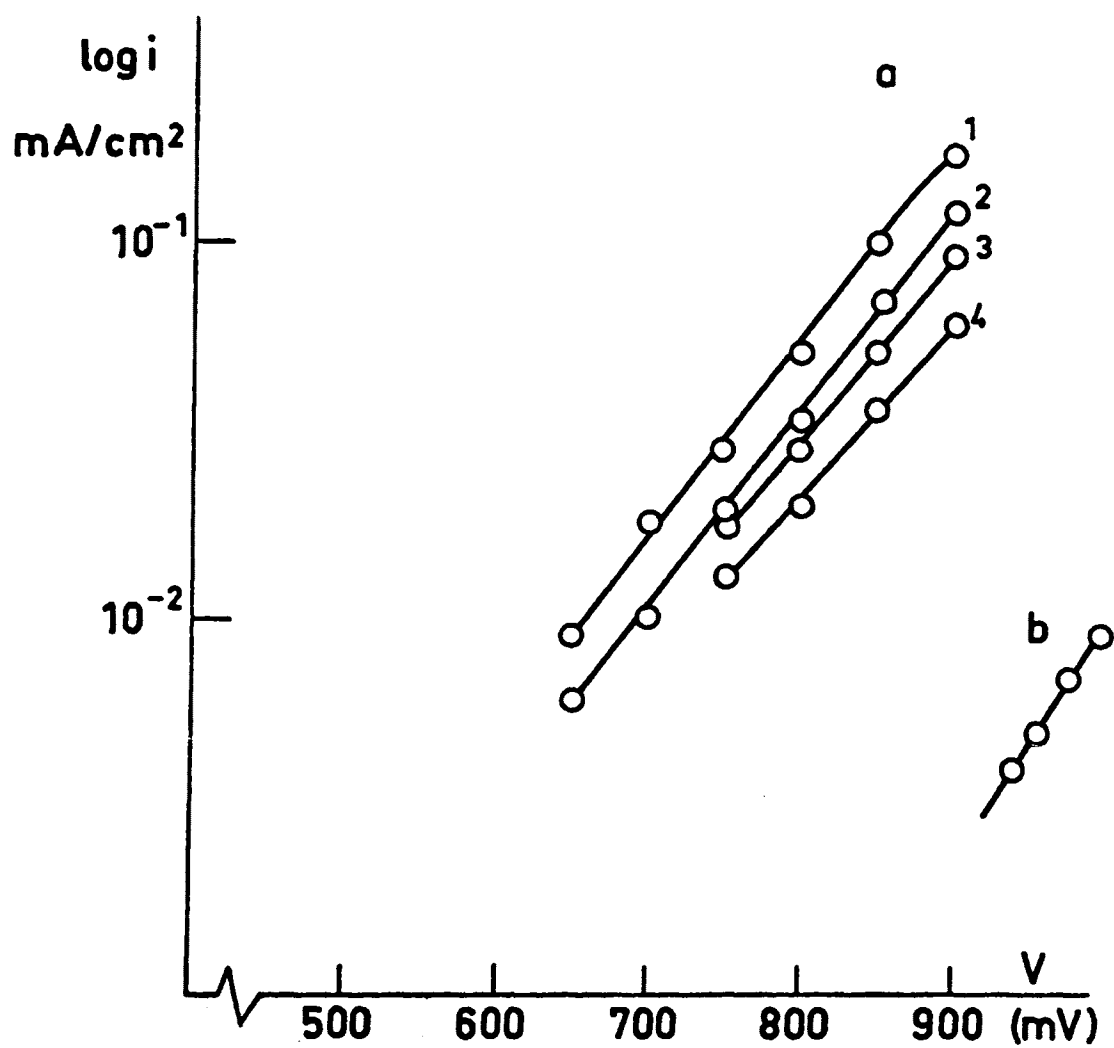


Figura 18

HClO₄ 1,5N; 65 °C.

p = 1 atm/1a/; 0,25 atm/2a/; 0,08 atm/3a/; 0,02 atm/4a/.

su adsorción.

De la comparación que se puede hacer entre estas dos rectas resulta evidente que, si bien la etapa limitativa del proceso es idéntica en ambos casos, ésta se verá, no obstante, energéticamente favorecida, cuando las condiciones de adsorción del propileno sean óptimas.

6.2. Efecto de la presión parcial del propileno

El potencial del máximo de la corriente estacionaria no varía con la presión parcial (véase figura 17). Por el contrario, la pendiente de Tafel se hace más pronunciada a medida que desciende la presión parcial, alcanzando para $p = 0,02$ el valor de 200 mV. Debido, sin embargo, a que las intensidades de corriente, sobre todo para las presiones más bajas, son muy pequeñas, las medidas resultan bastante inseguras, puesto que el efecto de la corriente de fondo no es ya despreciable. Por otro lado, no se ha observado efecto alguno de la agitación de la solución.

Procediendo al trazado de la relación $\log i - \log p$ (figura 19) para valores de potencial constantes, se obtiene el orden de la reacción de oxidación (r) de acuerdo con:

$$r = \frac{d \log i}{d \log p} = 0,28 \div 0,46$$

{41}

$$V = 750 \text{ mV} \div 900 \text{ mV}$$

De la figura 19 se puede observar que r tiende a crecer con el potencial anódico del electrodo.

El valor de r obtenido es, por lo tanto, positivo y fraccional. En el caso presente la ecuación empírica que describe la variación de la velocidad de la reacción de oxidación con la concentración de propileno en la solución es:

$$i = C^{te} p^{0,28}; \text{ para } V = 750 \text{ mV} \quad \{42\}$$

El orden de reacción fraccional es característico de los procesos electroquímicos de sustancias que reaccionan en estado adsorbido. En estos casos, la acción que ejerce la concentración en la solución de la sustancia electroactiva sobre la velocidad de la reacción es indirecta y se realiza a través del recubrimiento superficial (θ) de la sustancia en cuestión. Depende, por lo tanto, de la relación que une a estos dos factores, concentración y recubrimiento, o sea, de la isoterma de adsorción.

El orden de reacción así hallado es únicamente aparente, ya que las medidas no están referidas a recubrimientos superficiales constantes.

El valor positivo de r predice que en la etapa limitativa de la reacción de oxidación participa el propileno o alguno de los productos de su descomposición o transformación.

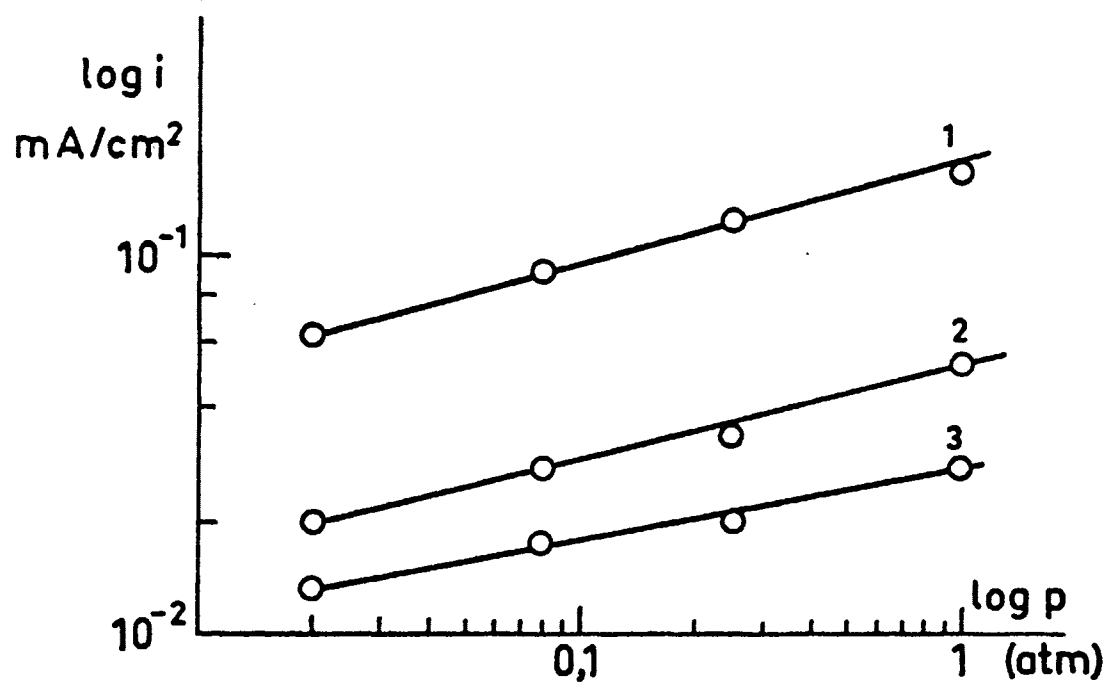


Figura 19
 HClO_4 1,5N; 65 °C.
curva 1: $V = 900$ mV.
curva 2: $V = 800$ mV.
curva 3: $V = 750$ mV.

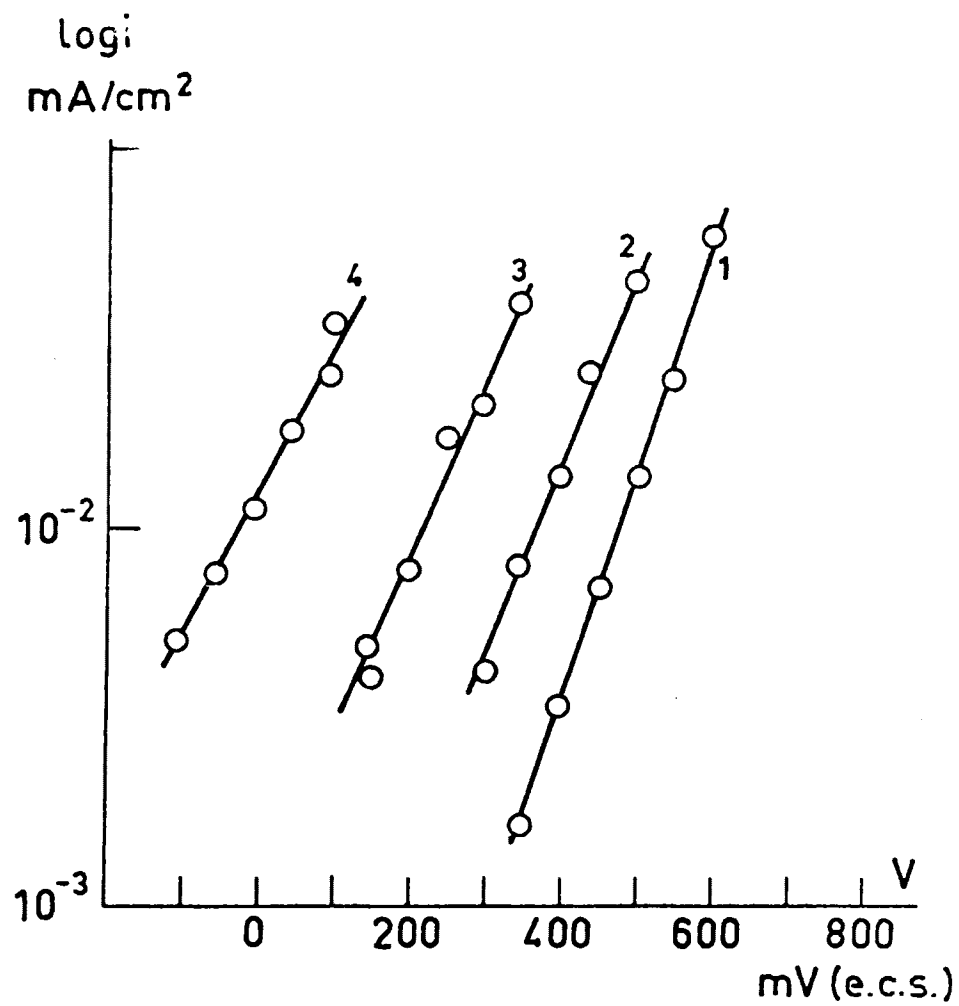


Figura 20

p = 1 atm.; 65 °C.

pH = -0,2/1/; 1,2/2/; 3,4/3/; 7,8/4/.

6.3. Efecto del pH de la solución

El estudio de la acción del pH del electrolito sobre la cinética de la reacción de oxidación ha sido limitado al medio ácido y neutro. Para las medidas del pH se utilizó un pH-metro "Radiometer".

Las curvas de polarización estacionaria trazadas a 65°C en solución saturada de propileno y distintos pH están representadas en la figura 20. Durante la realización de estas medidas se utilizó el electrodo de calomelanos saturado como electrodo de referencia, motivado este hecho por la necesidad de comparar el desplazamiento del potencial en función del pH. Así, las curvas de polarización a distintos pH, trazadas siempre frente al mismo electrodo de referencia, muestran con bastante buena aproximación un desplazamiento del potencial similar al del electrodo de hidrógeno en la misma solución, o sea:

$$\left[\frac{dV \text{ (e.c.s.)}}{dpH} \right]_p = \frac{-2,3 RT}{F} \quad \{43\}$$

$$\left[\frac{dV \text{ (e.r.h.)}}{dpH} \right]_p = 0 \quad \{44\}$$

Seleccionando los valores de $\log i$ para un potencial constante y distintos valores de pH se trazan las rectas de la figura 21. La relación es rectilínea para los tres primeros

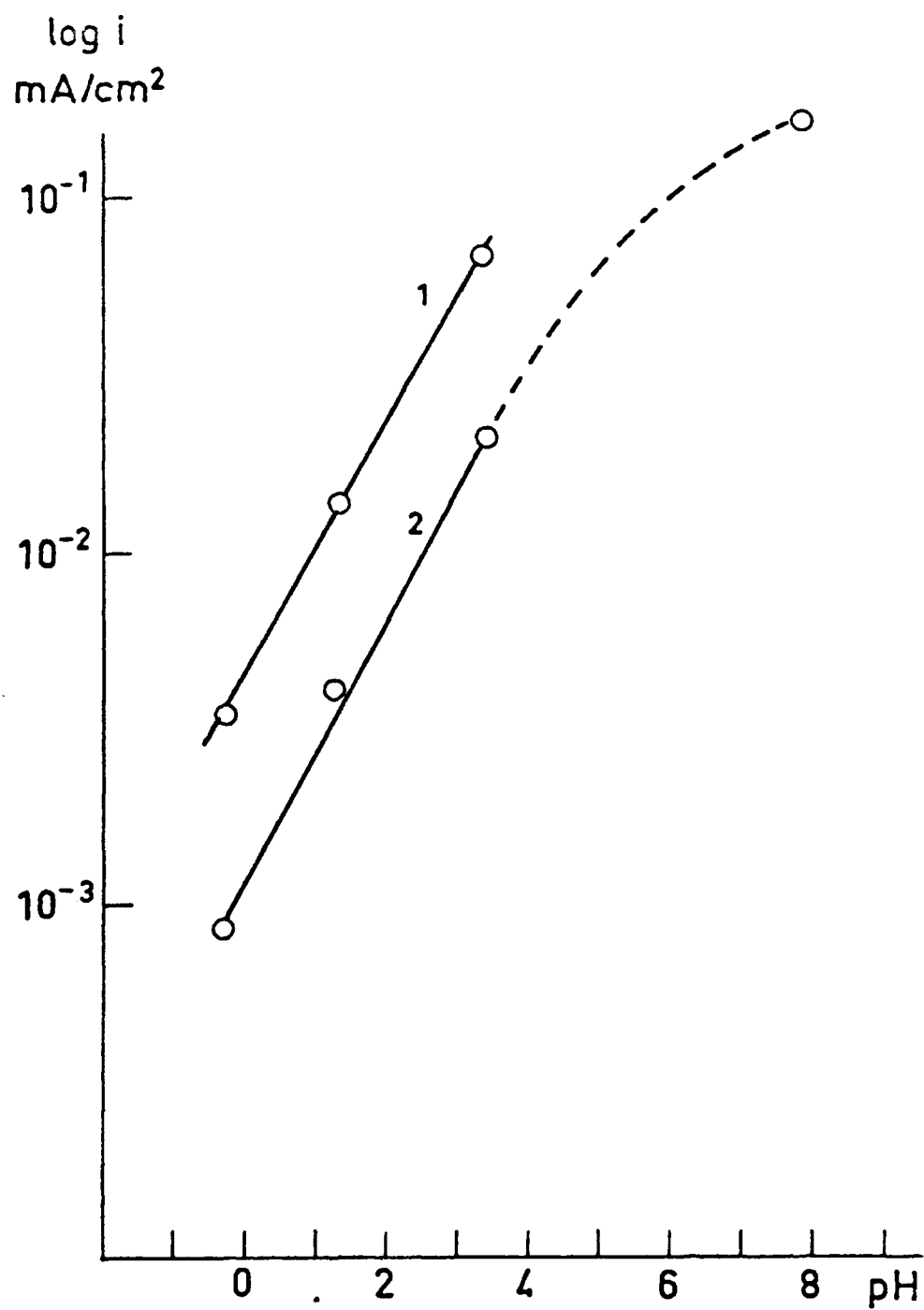


Figura 21
65°C; p= 1atm
curva 1: V=+400 mV (e.c.s.)
curva 2: V=+300 mV (e.c.s.)

valores de pH y la inclinación de la recta muestra que:

$$\left[\frac{d \log i}{d \text{pH}} \right]_V = 0,35 \quad \{45\}$$

o de otro modo:

$$\left[\frac{d \log i}{d \log C_{H^+}} \right]_V = - 0,35 \quad \{46\}$$

De acuerdo con este resultado se puede escribir:

$$i = C^{te} C_{H^+}^{-0,35} \quad \{47\}$$

lo que significa que la velocidad de la reacción de oxidación aumenta con la elevación del pH.

La posición, separada de la linealidad, del punto que corresponde a pH = 7,8 (véase figura 21) puede deberse a un cambio en el mecanismo de la reacción o a las variaciones locales del pH producidas durante las medidas. La zona de pH intermedio es poco estable, cuando no han sido empleadas, como en el caso presente, soluciones tampón. Por esta misma razón no se han podido trazar las curvas de carga y descarga para los pH 3,4 y 7,8. La utilización, por otra parte, de soluciones tampón entraría en contradicción con el propósito que se persigue en este trabajo.

Respecto a la relación empírica {47}, se deben formular las mismas observaciones que se hicieron anteriormen-

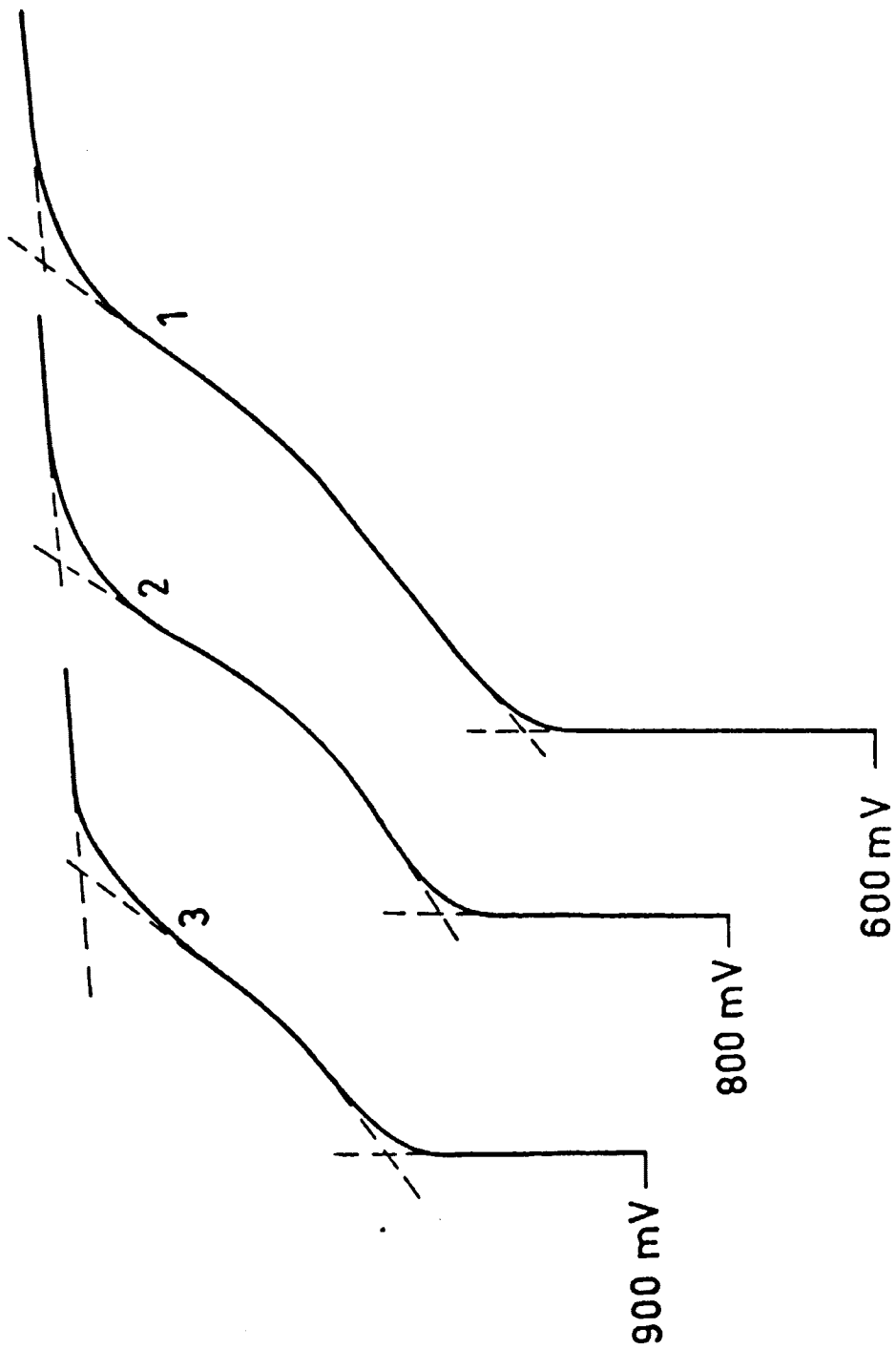


Figura 22

te al exponer la acción de la presión parcial del propileno, a saber: que en la relación que une a la velocidad de la reacción con el pH, el recubrimiento superficial está intrínsecamente implicado, puesto que él también varía en función del pH.

6.4. Variación de los recubrimiento superficiales relativos de propileno y oxígeno en función del potencial del electrodo.

Si después de una polarización estacionaria del electrodo a potenciales correspondientes a la zona de Tafel, comprendidos entre 600 y 900 mV, se trazan las curvas de carga anódicas, se observa que en todas ellas sigue apareciendo, aunque netamente reducido, el peldaño de oxidación del propileno adsorbido (véase figura 22). Durante la prepolarización estacionaria en esta zona de potenciales transcurren simultáneamente las reacciones de adsorción, oxidación del propileno y descarga electroquímica del agua. Resulta imposible medir o determinar por separado las velocidades individuales de cada uno de estos procesos parciales. Se puede, no obstante, obtener información acerca del estado superficial del electrodo para esta zona de potenciales y determinar la variación en función del potencial de los recubrimientos relativos de propileno y oxígeno adsorbidos. El conocimiento de estas magnitudes puede facilitar la deducción del mecanismo del proceso.

En la tabla 7 se exponen los valores de Q_{ox}^V calcula-

dos de las curvas de carga anódicas, trazadas después de una polarización estacionaria a potencial V . De este modo, Q_{ox}^V es proporcional a la cantidad de propileno que permanece adsorbida sobre el electrodo después de haberse establecido el equilibrio entre todos los procesos parciales que concurren en el electrodo a potencial V .

Como se puede observar, los valores de Q_{ox} para la zona de potenciales de Tafel son netamente inferiores a $898 \mu C cm^{-2}$, que es el valor hallado en condiciones cuando la adsorción del propileno es cercana a su valor límite y no se ve interferida por ninguna reacción electroquímica.

Admitiendo que la cantidad $898 \mu C cm^{-2}$ corresponde a la oxidación de una monocapa de propileno adsorbido ($\theta_{pr} = 1$), se calculan los recubrimiento superficiales relativos de propileno para los distintos valores de potencial expuestos en la tabla 7:

$$\theta_{pr} = \frac{Q_{ox}^V}{898} \quad (48)$$

Los recubrimientos θ_{pr} disminuyen a medida que el potencial del electrodo se hace más anódico, pero se mantienen dentro de los límites de recubrimientos medianos. Las velocidades de adsorción para esta zona de potenciales siguen siendo superiores a la de la reacción electroquímica de oxidación, aunque la diferencia entre ambas velocidades tiende a disminuir.

Como se indicó anteriormente, entre 600 y 900 mV se

produce la descarga electroquímica del agua y la formación de oxígeno o radicales OH adsorbidos. Del trazado de las curvas de carga anódicas en solución saturada de nitrógeno se pueden calcular los recubrimientos relativos de OH_{ads} para esta zona de potenciales, utilizando la relación siguiente:

$$\theta_{OH} = \frac{Q_{ox}^{350} - Q_{ox}^V}{Q_{ox}^{350}} \quad N_2 \quad \{49\}$$

en donde:

$(Q_{ox}^{350})_{N_2}$ - carga eléctrica utilizada en la oxidación completa del electrodo, polarizado inicialmente a 350 mV, cuando su superficie está libre de oxígeno adsorbido.

$(Q_{ox}^V)_{N_2}$ - carga eléctrica requerida para completar la oxidación del electrodo polarizado inicialmente a potencial V.

Los valores de θ_{OH} calculados según la ecuación {49} están expuestos en la tabla 7.

En la figura 23 se expresa gráficamente la variación de θ_{pr} y θ_{OH} en función del potencial. Esta variación es prácticamente rectilínea para θ_{OH} . Los valores de estos recubrimientos para toda la zona de potenciales estudiada son bajos. Este resultado concuerda con el hallado por Breiter (54) para la zona de potenciales de Tafel del electrodo Pt en medio ácido.

TABLA 7

HClO_4 1,5N; $p = 1$ atm.; $T = 65$ °C

V (mV)	Q_{ox}^V (μCcm^{-2})	θ_{pr}	θ_{OH}
600	654	0,73	0,06
650	581	0,65	0,07
700	527	0,59	0,11
800	420	0,47	0,17
850	350	0,39	0,2
900	251	0,28	0,23

En presencia de propileno en la solución los recubrimientos de OH_{ads} pueden ser inferiores a los expuestos en la tabla 7, sobre todo para los primeros valores de potencial, cuando la descarga del agua no es todavía una reacción rápida.

El decrecimiento de θ_{pr} con el potencial se hace más pronunciado a partir de 800 mV, alcanzando para 900 mV el valor de 0,28. Para estos últimos valores de potencial la velocidad del proceso de adsorción resulta insuficiente para impedir un decrecimiento importante de θ_{pr} y puede llegar a constituir, a potenciales más anódicos, un freno al desarrollo de todo el proceso.

El cambio de pendiente de la curva 1 de la figura 23 coincide con la inflexión que aparece sobre la curva de polarización estacionaria (figura 18) a partir de 850 mV. Estos

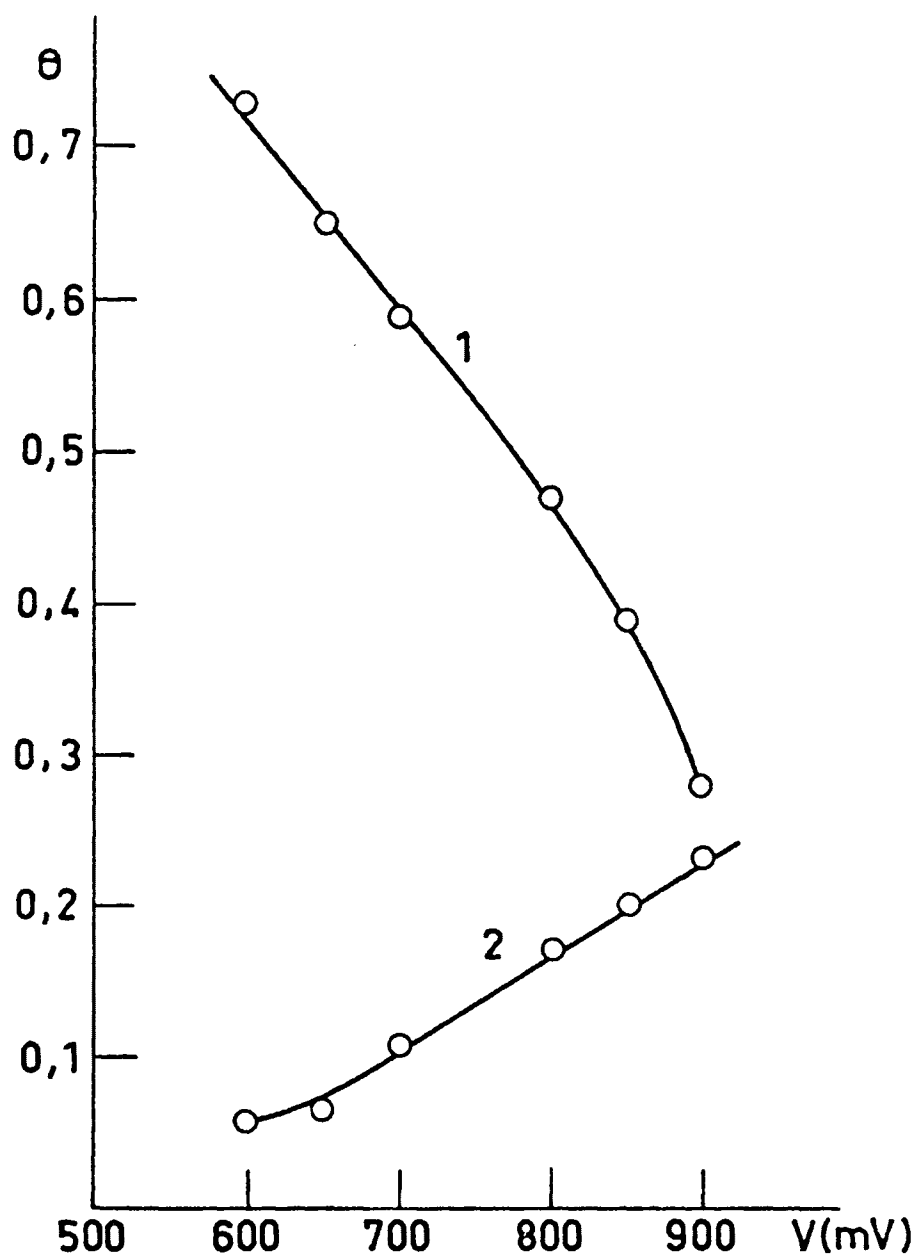


Figura 23

HClO_4 1,5 N; 65 °C.

curva 1: $\theta_{\text{pr}}/\text{C}_3\text{H}_6/$

curva 2: $\theta_{\text{OH}}/\text{N}_2/$

hechos parecen indicar que el decrecimiento de la intensidad de corriente de oxidación del propileno a potenciales anódicos se debe esencialmente a la inhibición del proceso de adsorción.

Partiendo de los resultados obtenidos se puede admitir para potenciales inferiores a 800 mV, $\theta_t = \theta_{pr}$, siendo θ_t el recubrimiento total del electrodo.

6.5. Interacciones superficiales

Muchos de los resultados experimentales parecen demostrar la existencia de interacciones entre las especies o radicales adsorbidos en la superficie del electrodo, que se manifiestan en un cambio del comportamiento electroquímico de dichas especies.

Desde el punto de vista cinético solo son importantes aquellas interacciones que por su irreversibilidad o por el grado de asociación alcanzado puedan llegar a constituir un freno al desarrollo normal del proceso.

En el trabajo presente la formación, como resultado de estas interacciones, de polímeros o compuestos de elevado peso molecular electroquímicamente refractarios no puede ser importante dado que la oxidación del propileno a CO_2 es prácticamente completa y directa. A pesar de que estos compuestos polímeros pueden formarse únicamente en cantidades insignificantes, su acción sobre la cinética del proceso puede,

sin embargo, no ser despreciable. Ciertamente, sí al formar se permanecen adsorbidos en la superficie del electrodo pue den conducir a largo plazo a una desactivación de la superficie, producida por un simple recubrimiento mecánico. Por el contrario, si los polímeros después de formarse abandonan la superficie del electrodo su papel, a efectos cinéticos, se reduce al de simples impurezas.

Para poder detectar la presencia de polímeros adsor bidos en la superficie del electrodo se han trazado las cur vas de descarga catódicas después de una prepolarización es tacionaria del electrodo a distintos valores de potencial anódico, comprendidos entre 900 y 1500 mV.

Como es sabido, a partir de 900 mV en medio ácido y solución saturada de N_2 la estructura de la capa de oxígeno adsorbido sobre el platino se modifica, dando paso a la for mación de una nueva fase superficial, cuya composición y es pesor varían en función del potencial. Este hecho se detec ta claramente en las curvas de descarga por la aparición de una onda de reducción de los óxidos superficiales de Pt. Al finalizar la onda de reducción, y antes del desprendimiento del hidrógeno, sobre esta curva aparece también la zona de adsorción de hidrógeno.

Así, se han trazado las curvas de descarga en solu ción saturada de propileno y en la solución de fondo para el electrodo polarizado inicialmente a 900 mV, 1200 mV,

1400 mV y 1500 mV. El tiempo de prepolarización fue de 7 min y 3 horas para cada valor de potencial. De la comparación de la longitud de la zona de adsorción de hidrógeno en las curvas obtenidas en la solución de fondo y en presencia de propileno se deducen las siguientes observaciones:

- 1.- la extensión de la zona de hidrógeno es idéntica para todas las curvas trazadas después de 7 min. de prepolarización.
- 2.- para 1400 y 1500 mV y 3 horas de prepolarización las zonas de hidrógeno son igualmente idénticas para ambas soluciones.
- 3.- para 900 y 1200 mV después de 3 horas de polarización estacionaria se detecta en la solución saturada de propileno un estrechamiento de la extensión de la zona de hidrógeno del 11%, aproximadamente.

Los resultados de estas experiencias confirman la formación en el transcurso de la oxidación anódica del propileno de compuestos electroquímicamente inertes, fuertemente adsorbidos a la superficie del electrodo y cuyo efecto no se hace sentir hasta después de una polarización prolongada.

A partir de 1400 mV la oxidación del propileno queda completamente inhibida: tanto la longitud de la onda de reducción de los óxidos superficiales del Pt como la exten-

si3n de la zona de adsorci3n de hidr3geno en presencia y ausencia de propileno en la soluci3n se recubren enteramente.

Adem3s de los compuestos pol3meros, que como se ha visto, se forman en cantidades insignificantes, las reacciones superficiales entre especies adsorbidas producen otros tipos de productos intermedios de naturaleza qu3mica y tambi3n electroqu3mica variable. El decrecimiento de Q_r^t en funci3n del tiempo de adsorci3n, o sea, del tiempo en que permanecen en la superficie del electrodo las mol3culas de propileno adsorbido, pone en evidencia el car3cter de las transformaciones que se han producido en las especies adsorbidas.

Estas transformaciones pueden deberse a dos causas distintas:

1.- a las reacciones de hidrogenaci3n parciales de los radicales adsorbidos mediante interacci3n con los 3tomos de hidr3geno liberados por las nuevas mol3culas de propileno que acuden a la superficie del electrodo,

2.- a la formaci3n de nuevas especies no reducibles electroqu3micamente.

Por razones evidentes resulta imposible precisar la entidad qu3mica de los compuestos superficiales, quedando estas deducciones, por lo tanto, dentro del terreno de la hip3tesis.

VII. REDUCCION CATODICA DEL PROPILENO

7.1. Curvas de polarización estacionarias

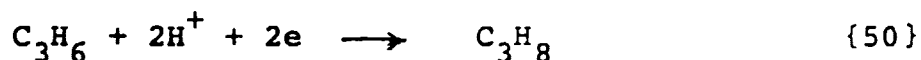
En la figura 24 están representadas las curvas de polarización trazadas en régimen estacionario para la reducción catódica del propileno. Los valores de corriente son anotados a los 3 min. de polarización, cuando las variaciones de intensidad de corriente son inferiores al 10% de su valor inicial.

Como se puede observar, la curva de polarización se compone de tres partes distintas, señaladas en la figura por AB, BC y CD.:

- Para los potenciales más anódicos (AB) se cumple la ley de Tafel y la pendiente de la recta es de 70 mV.
- A partir de +75 mV (BC) aparece un peldaño de corriente límite, cuya altura depende de un modo notable de la presión parcial del propileno y de la agitación.
- Finalmente, en la región CD, al aproximarse al potencial reversible de hidrógeno, la intensidad de corriente crece rápidamente debido a la reacción de desprendimiento de hidrógeno.

La reducción del propileno se produce, por lo tanto, en una zona muy estrecha de potenciales, comprendida entre +150 mV y 0 mV (e.r.h.) que, como es sabido, coincide con la

zona de adsorción y desprendimiento de hidrógeno sobre platino en medio ácido. Dadas estas circunstancias, y basándose en la estrecha analogía existente entre todos los procesos de reducción de compuestos orgánicos no-saturados sobre metales de baja sobretensión de hidrógeno, se puede admitir que la reducción del propileno es, en esencia, una reacción de hidrogenación, cuya realización se describe por el esquema global:



con la obtención de propano como producto final.

7.2. Efecto de la presión parcial de propileno

Al alcanzar la región CB de la curva de polarización la intensidad de corriente presenta grandes oscilaciones (véase figura 24), cuya amplitud disminuye a medida que decrece la presión parcial y aumenta al intensificar la agitación de la solución. Los valores de intensidad i_L que han servido para trazar esta parte de la curva son valores promedios y, por lo tanto, aproximados. Sin embargo, se ha observado que cuando las condiciones experimentales, sobre todo aquellas que tienden a normalizar el flujo de propileno (solución no agitada o agitada mediante un borboteo controlado y medible) se reproducen, los valores medios de i_L se recubren con un margen de dispersión de $\pm 15\%$.

Tomando los valores de i_L a los 3 min de polariza-

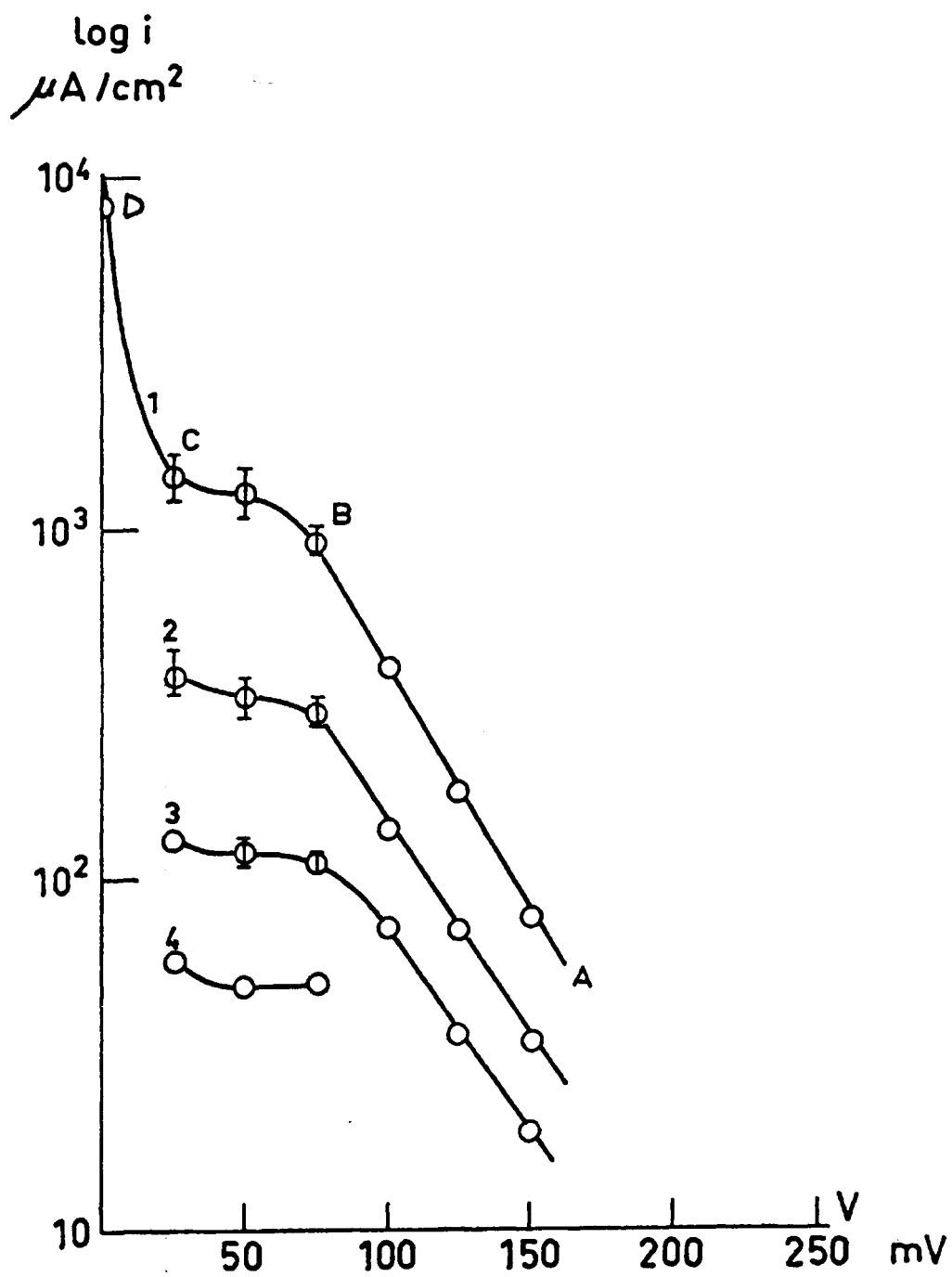


Figura 24

65°C; $p=1\text{atm. (1)}; 0,25\text{atm. (2)}; 0,08\text{atm. (3)}; 0,02\text{atm. (4)}.$

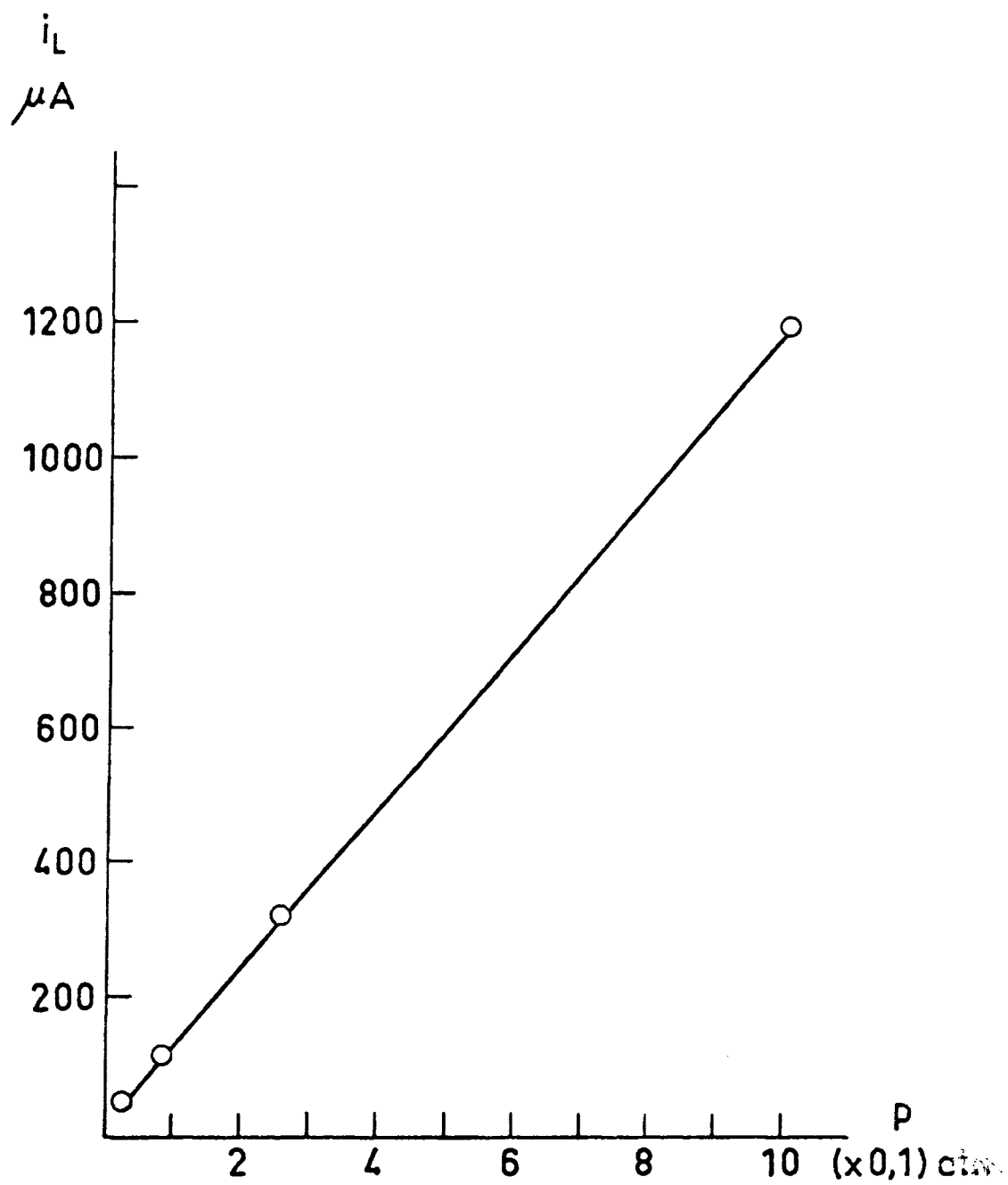


Figura 25

ción en solución no agitada y trazando la relación $i_L = f(p)$ se obtiene una recta que pasa por el origen de coordenadas y cuya pendiente es de $1,2 \pm 0,1$ (figura 25). Suponiendo que se cumple la ley de Henry, la proporcionalidad obtenida entre las magnitudes i_L y p indicaría, en primera aproximación, que el proceso en el electrodo para esta zona de potenciales se ve limitado por la difusión del propileno desde el seno de la solución hacia la superficie del electrodo.

En la región Tafel (AB) de la curva de polarización la relación hallada entre la intensidad de corriente catódica (i_c) y p es de tipo logarítmico (figura 26). Los valores de i_c que aparecen en esta figura han sido obtenidos a potencial constante e igual a + 150 mV, potencial que corresponde a la iniciación de la reducción del propileno. La pendiente de la recta es:

$$\left[\frac{d \log i}{d \log p} \right]_{V=150 \text{ mV}} = 0,56 \quad \{51\}$$

y por consiguiente,

$$i_c = C^{te} p^{0,56} \quad \{52\}$$

Se puede considerar que a + 150 mV la intensidad de corriente observada se debe íntegramente a la reacción de reducción del propileno, ya que el desprendimiento de hidrógeno no se hace apreciable hasta potenciales anódicamente más bajos.

7.3. Efecto de la temperatura

En solución ácida el aumento de temperatura favorece la reacción de reducción. La energía de activación aparente (ΔE_r) de esta reacción ha sido calculada a partir de los datos experimentales obtenidos a potencial de polarización constante (+ 150) para cuatro temperaturas distintas: 3°, 25°, 45° y 65°C, utilizando para ello la ecuación de Arrhenius. La relación obtenida entre $\log i$ y (i/T) está representada en la figura 27. El valor hallado para ΔE_r es de 7300 cal/mol.

7.4. Efecto del pH de la solución

La intensidad de corriente estacionaria de la reducción del propileno disminuye a medida que aumenta el pH de la solución y llega a ser, a pH alcalinos, del mismo orden de magnitud que la obtenida en la solución de fondo. En la figura 28 se exponen las curvas de polarización catódica obtenidas para pH ácidos y neutros, utilizando para ello el electrodo de referencia de calomelanos saturado. Los valores de potencial correspondientes a la corriente límite para los distintos pH coinciden cuando son referidos al electrodo reversible de hidrógeno en la misma solución.

En la zona de pH estudiada la relación que se obtiene entre $\log i_c$ y el pH para un valor de potencial constante (fig. 29) (-150 mV/e.c.s.) es:

$$\left[\frac{d \log i_c}{d \text{pH}} \right]_{V=-150 \text{mV(e.c.s.)}} = -0,5 \quad \{53\}$$

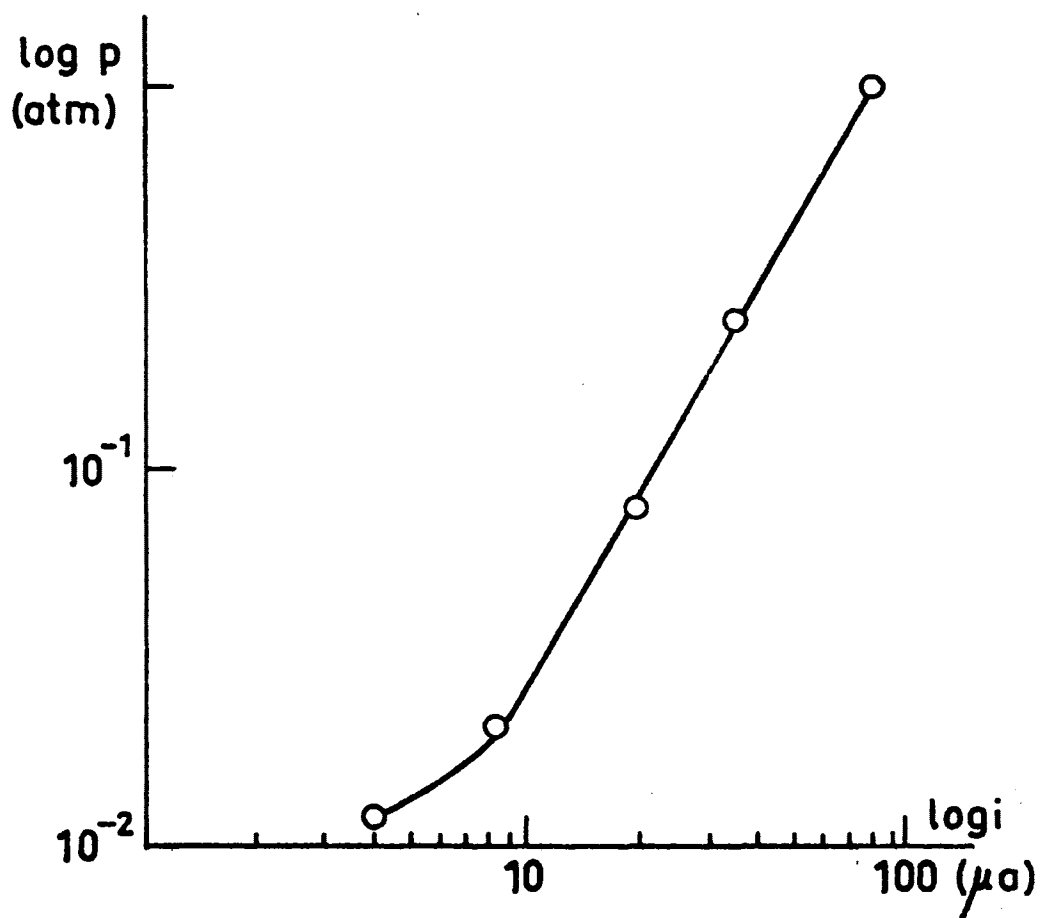


Figura 26
 $HClO_4$ 1,5N; 65°C
 $V=+150mV(e.r.h.)$.

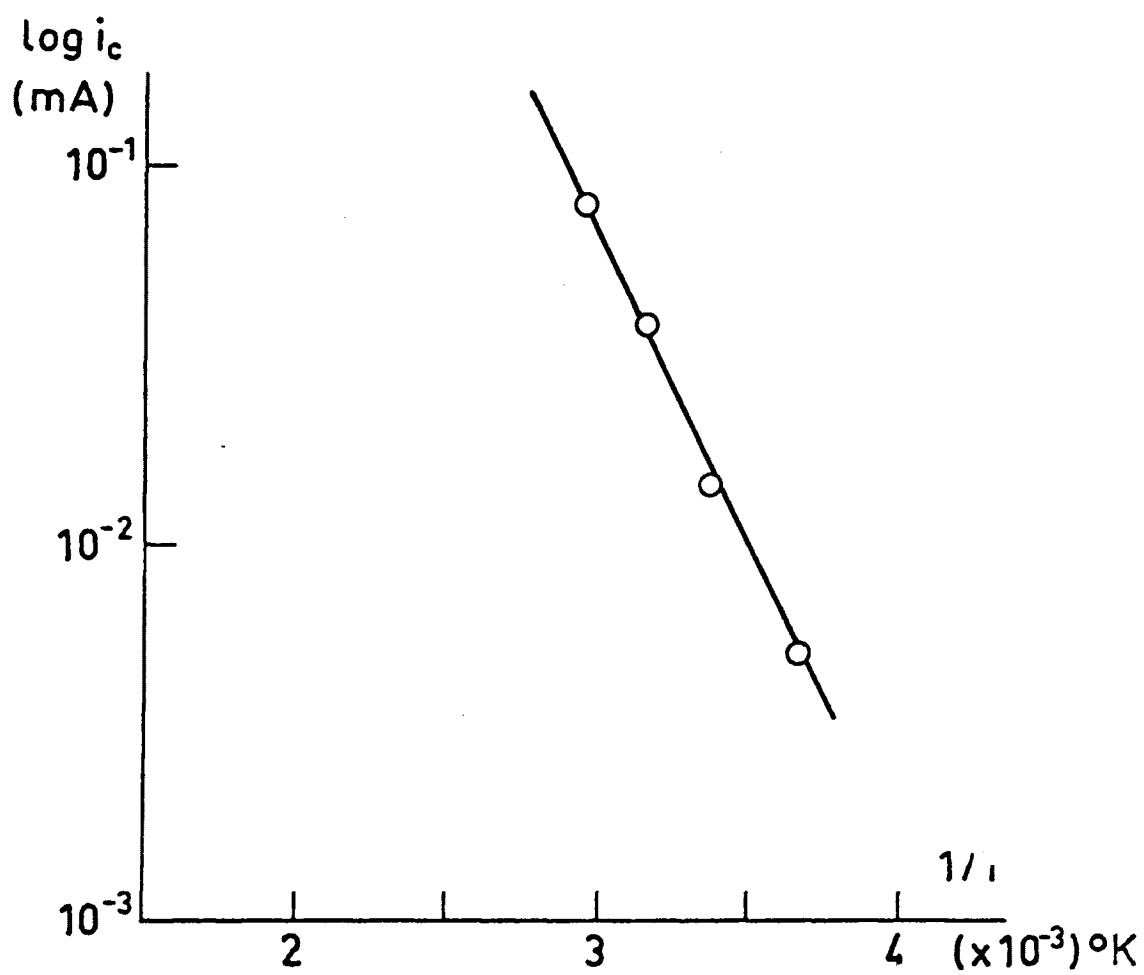


Figura 27
 HClO_4 1,5N; $p=1\text{atm.}$
 $V=150\text{ mV (e.r.h.)}$.

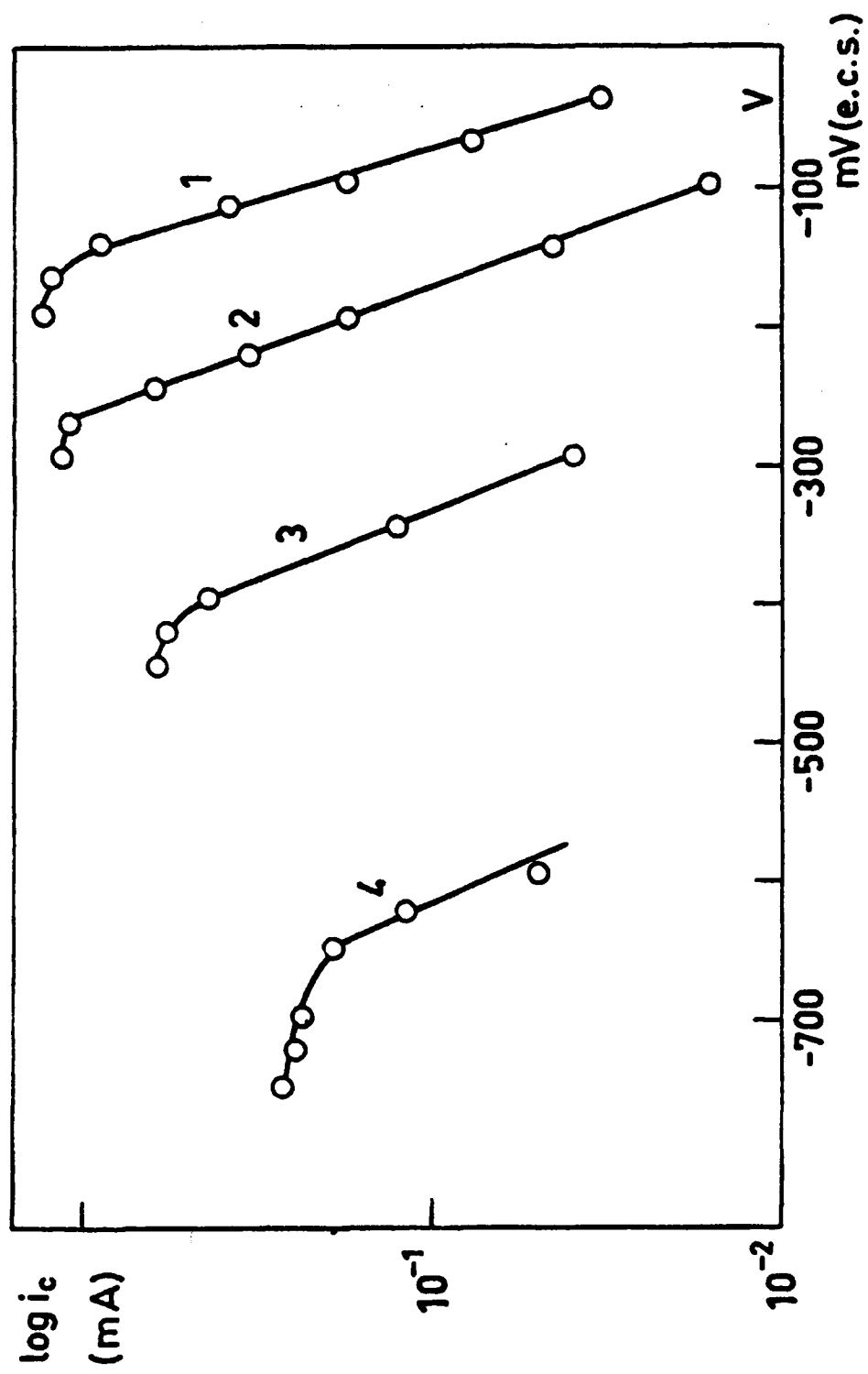


Figura 28
 $p=1 \text{ atm.}; 65^\circ\text{C}$
 $\text{pH}=-0,2$ (1); 1,2 (2); 3,4 (3); 7,2 (4).

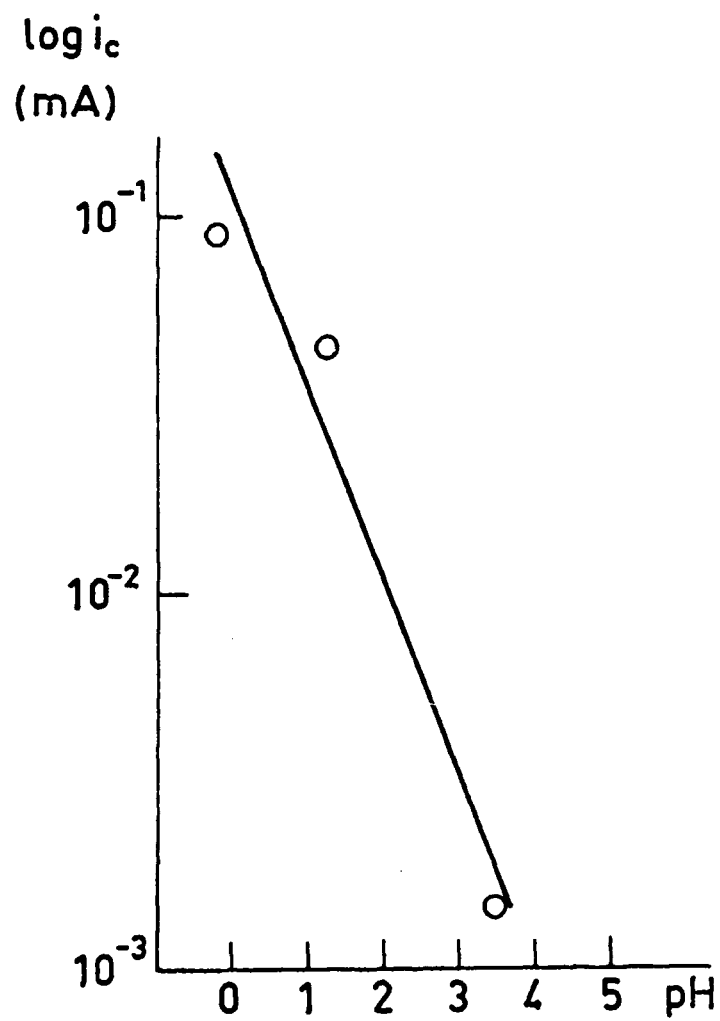


Figura 29
p=1atm.; 65°C.
V=-150mV(e.c.s.).

7.5. Curvas de carga trazadas a partir de +50 mV.

Si después de una polarización estacionaria del electrodo a + 50 mV se envía un impulso de corriente anódica, aparece sobre la curva de carga, antes del peldaño de oxidación del propileno, la zona de ionización del hidrógeno adsorbido. De las medidas de los tiempos de transición correspondientes a esta zona de potenciales en la solución de fondo y en solución saturada de propileno se pueden determinar los recubrimientos superficiales del electrodo para $V = 50$ mV, a saber:

$$\theta = \frac{Q_H^{N_2} - Q_H^{pr}}{Q_H^{N_2}} \quad \{54\}$$

en donde $Q_H^{N_2}$ y Q_H^{pr} , son las cargas eléctricas utilizadas en la oxidación del hidrógeno adsorbido en las soluciones de fondo y saturada de propileno, respectivamente.

Esta relación es válida en el supuesto de que el hidrógeno se adsorbe sobre el electrodo en los sitios superficiales no ocupados por el propileno. En el presente caso, como fue indicado anteriormente, el potencial de +50 mV corresponde a la zona de la corriente límite de reducción que se supone controlada por la difusión del propileno. Simultáneamente a la reducción del propileno se produce a este potencial la descarga de H^+ y formación de H_{ads} , así como la iniciación de la descarga del hidrógeno gaseoso. Por consiguiente, el estado que alcanza la superficie del electrodo

después de una prepolarización estacionaria a + 50 mV, o sea, la naturaleza de las partículas que la recubren y su concentración superficial dependerá del equilibrio que se establezca entre todos los procesos parciales, incluyendo los de adsorción y difusión.

En la figura 30 está representada la relación hallada entre θ y el tiempo de polarización a + 50mV. De este resultados se desprenden dos conclusiones esenciales:

1.- En cada momento de polarización co-existen en la superficie del electrodo, aunque en proporciones variables, el hidrógeno y el propileno (o uno de sus productos de reducción o adsorción).

2.- El valor estacionario de θ es bastante elevado (cercano a 0,7) lo que descarta por completo un control por difusión de la reacción de reducción para tiempos de polarización elevados ya que, de lo contrario, la concentración superficial de propileno debería ser prácticamente nula.

Durante la realización de estas medidas se utilizaron electrolitos recientemente preparados con el fin de evitar al máximo la presencia en la solución del CO_2 , producto final de la oxidación del propileno, el cual se reduce sobre el platino en la misma zona de potenciales que el propileno. En ninguna de estas experiencias se detectó sobre la curva de carga el peldaño del " CO_2 reducido" (55).

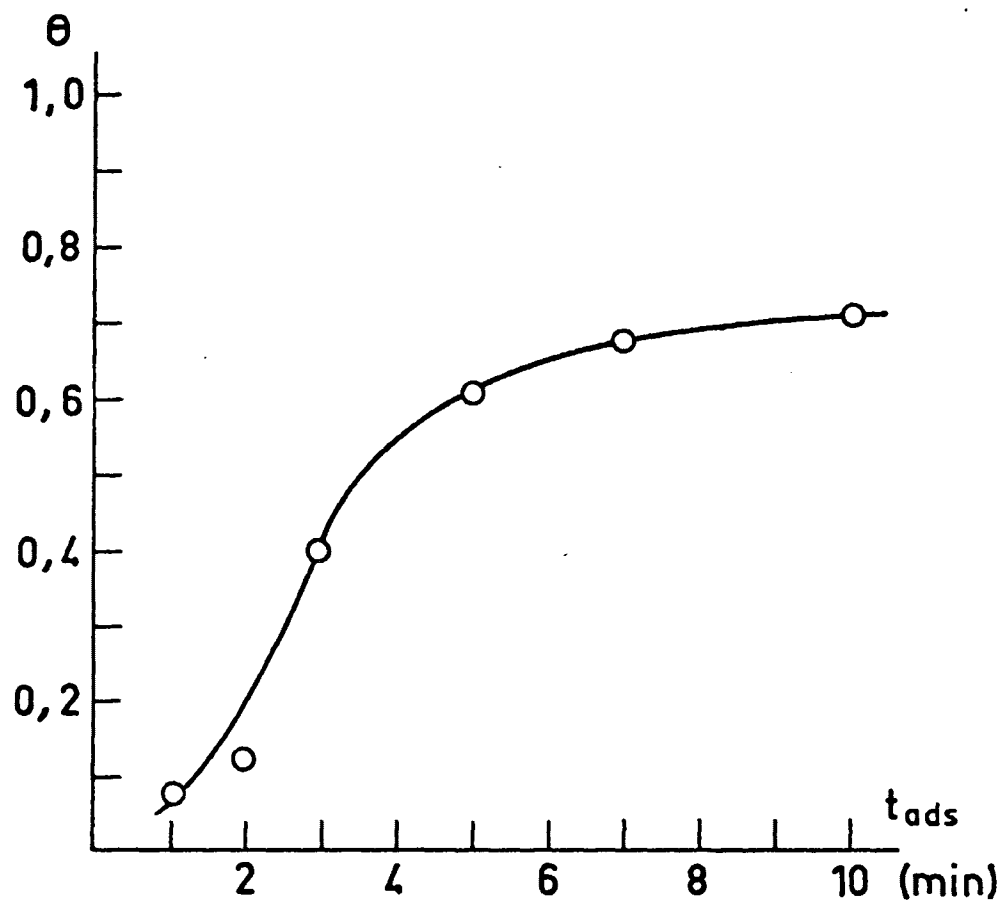


Figura 30
 HClO_4 1,5N; 65°C .
 $p=1\text{atm.}; V_{ads}=50\text{mV}$.

VIII. DISCUSION DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES

8.1. Resumen de los principales hechos experimentales

Los resultados experimentales han demostrado que el propileno se oxida anódicamente mediante su adsorción sobre la superficie del electrodo. Se ha visto, además, que la adsorción es disociativa, activada y cumple las condiciones de Temkin. Por otro lado, la oxidación del propileno a CO_2 presupone la participación en una de las etapas de la reacción del agua o del oxígeno quimisorbido /o radicales $\text{OH}/$. Dada la coincidencia de las zonas de potencial para la descarga del agua y oxidación del propileno esta participación resulta plenamente factible.

La deducción del mecanismo de la reacción y determinación de la etapa limitativa del proceso se basará fundamentalmente en las siguientes observaciones y hechos experimentales:

1.- La velocidad de oxidación crece con el potencial anódico del electrodo cumpliendo la ley de Tafel. La etapa limitativa puede ser una reacción electroquímica o una reacción química a la que antecede una transferencia electrónica.

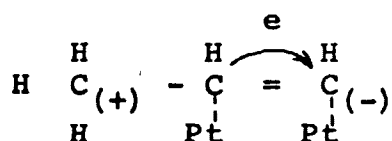
2.- Las pendientes de Tafel, cuando se dan las condiciones de adsorción de Temkin, no poseen un significado diagnóstico claro (56, 57) y difieren considerablemente de las halladas en condiciones límites de Lagmuir (θ bajos), normalmente válidas en cinética electroquímica de compuestos inorgánicos. El valor de la pendiente de Tafel no puede servir de criterio del mecanismo de la reacción, debido a que la cinética de ésta se verá

fuertemente influenciada por la forma de la isoterma de adsorción y por la relación de las velocidades de los procesos: adsorción - reacción electroquímica (42).

3.- La relación entre la intensidad de corriente anódica, la presión parcial del propileno y el pH de la solución señala la participación del propileno (o uno de sus productos) en la etapa limitativa del proceso. Del mismo modo, resulta evidente que en esa misma etapa o en alguna de las etapas anteriores toman parte los radicales OH o los iones H^+ .

Igualmente, la descarga electroquímica del agua queda descartada como posible reacción limitativa de la velocidad de todo el proceso.

4.- En los primeros tiempos de adsorción se produce una deshidrogenación de la molécula de propileno, posiblemente del grupo metilo dada su ligera carga positiva:



Esta primera deshidrogenación explicaría el desplazamiento del potencial de reposo del electrodo al introducir el propileno en la solución y entrar éste en contacto con su superficie. El potencial de reposo del electrodo de Pt en solución saturada de N_2 es aproximadamente de + 300 mV. Al contacto con el propileno se desplaza rápidamente hacia valores menos positivos (\sim + 150 mV), para volver a continuación a evolucionar lenta-

mente hacia potenciales más positivos.

5.- Los valores muy bajos de la razón (Q_{ox}/Q_r^t) obtenidos para los primeros tiempos de adsorción, cuando las interacciones superficiales entre las especies adsorbidas no son aún importantes, apuntan la posibilidad de una deshidrogenación más avanzada de la molécula de propileno. Esta segunda deshidrogenación probablemente se produce durante la disociación de los radicales.

6.- El incremento de (CH_4/C_2H_6) en los productos de hidrogenación catódica que se produce al aumentar el tiempo de adsorción parece indicar que la transformación de los radicales bi-carbonados en mono-carbonados puede realizarse en ausencia de oxígeno adsorbido.

7.- Según los cálculos realizados, el recubrimiento superficial relativo del propileno/ o de sus productos/ para la zona de potenciales de Tafel se adapta a las condiciones de adsorción de Temkin: $0,2 \leq \theta \leq 0,8$. Por el contrario, los valores de θ_{OH} para esta misma zona de potenciales son bajos e inferiores a 0,2.

Sobre la base de las observaciones aquí formuladas se puede idear un esquema de mecanismo que se adapte lo mejor posible a la totalidad de los resultados obtenidos.

8.2. Mecanismo de la oxidación anódica del propileno

El proceso global de oxidación del propileno puede ser descompuesto en varias etapas parciales, a saber:

- 1) $C_3H_6(s) \longrightarrow C_3H_6 \text{ ads}$
- 2) $C_3H_6 \text{ ads} \longrightarrow C_3H_5^\cdot \text{ ads} + H^+ + e$
- 3) $C_3H_5 \text{ ads} \longrightarrow C_1H_z^\cdot + C_2H_y^\cdot \text{ ads}$
- 4) $C_2H_y^\cdot \text{ ads} \longrightarrow 2C_1H_x(ads) + H^+ + e$

A partir de la reacción 4) se deben considerar dos posibles variantes del mecanismo de la reacción (esquemas A y B):

Esquema A:

- 5) $C_1H_x \text{ ads} + H_2O \rightarrow (\text{productos intermedios}) + H^+ + e$
- 6) $(\text{productos intermedios}) \rightarrow CO_2 + H^+ + e$

Esquema B:

- 5') $H_2O \rightarrow OH_{ads}^\cdot + H^+ + e$
- 6') $C_1H_x \text{ ads} + OH_{ads}^\cdot \rightarrow (\text{productos intermedios})$
- 7') $(\text{productos intermedios}) \rightarrow CO_2 + H^+ + e$

Atendiendo a las razones que a continuación se exponen, se descartan, como posibles reacciones determinantes de la velocidad de todo el proceso, las siguientes reacciones parciales:

reacción 1) - no es una reacción electroquímica

reacción 2) - de constituir la etapa determinante el proceso

no dependería del pH de la solución.

reacciones 3) y 4) - son en esencia reacciones de "cracking" y comportan la creación, por lo menos, de un nuevo enlace superficial. Por esta razón pueden ser asimilados a una reacción de adsorción. Resulta evidente que, de ser una de estas dos reacciones la etapa más lenta del proceso global, éste sería de orden negativo respecto a la concentración de propileno.

reacciones 6) y 7') - quedan también descartadas, debido a que el rendimiento faradaico de la oxidación del propileno a CO_2 es cercano al 100%. Los productos intermedios no llegan a tener vida propia y son rápidamente consumidos.

Todas las demás reacciones parciales eliminadas, la selección debe hacerse entre las reacciones 5) y 6').

Suponiendo a continuación:

- a.- que las reacciones que anteceden a la reacción limitativa están en equilibrio,
- b.- que la velocidad de la reacción depende exponencialmente del recubrimiento superficial total de las especies adsorbidas (condiciones de Temkin),
- c.- que las reacciones posteriores a la limitativa transcurren rápidamente y, por tanto, no están en equilibrio,

se escriben las ecuaciones cinéticas para cada reacción parcial.

reacción 1

$$\vec{v}_1 = \vec{k}_1 (1 - \theta_t) \exp \left[- \alpha f_p \theta_t \right] \cdot p$$

$$\vec{v}_1 = \vec{k}_1 \theta_p \exp \left[(1-\alpha) f_p \theta_t \right]$$

en donde:

\vec{v}_1, \vec{v}_1 - velocidades de las reacciones en ambas direcciones.

\vec{k}_1, \vec{k}_1 - constantes de velocidad.

p - presión parcial de propileno.

θ_p - recubrimiento superficial de propileno.

θ_t - recubrimiento total del electrodo por las especies reaccionantes.

f_p - expresa la contribución de la reacción 1 a la variación relativa de la energía de activación con el θ_t .

En el equilibrio:

$$\vec{v}_1 = \vec{v}_1$$

Igualando ambas reacciones:

$$\exp \left[f_p \theta_t \right] = k_1 (1 - \theta_t) \theta_p^{-1} \cdot p \quad \{55\}$$

Para valores de θ_p intermedios la ecuación se reduce:

$$\exp \left[f_p \theta_t \right] = k_1 \cdot p \quad \{56\}$$

reacción 2

$$\vec{v}_2 = \vec{k}_2 \theta_p \exp \left[\alpha f_p \theta_t \right] \exp \left[-(1-\alpha) f_{\cdot} \theta_t \right] \exp \left[(1-\beta) VF/RT \right]$$

$$\vec{v}_2 = \vec{k}_2 \theta_{\cdot} C_H^+ \exp \left[\alpha f_{\cdot} \theta_t \right] \exp \left[-(1-\alpha) f_p \theta_t \right] \exp \left[-\beta VF/RT \right]$$

en donde β es el coeficiente de transferencia electrónica.

$$\vec{v}_2 = \vec{v}_2$$

Igualando y reagrupando los términos:

$$\theta_{\cdot} \exp \left[f_{\cdot} \theta_t \right] = k_2 \theta_p C_H^{+1} \exp \left[f_p \theta_t \right] \exp \left[VF/RT \right] \quad \{57\}$$

El sub-índice "." se refiere a los radicales $C_3H_5^{\cdot}$.

reacción 3

$$\vec{v}_3 = \vec{k}_3 \theta_{\cdot} \exp \left[\alpha f_{\cdot} \theta_t \right] \exp \left[-(1-\alpha) f_x \theta_t \right] \exp \left[-(1-\alpha) f_y \theta_t \right]$$

$$\vec{v}_3 = \vec{k}_3 \theta_x \theta_y \exp \left[-(1-\alpha) f_p \theta_t \right] \exp \left[\alpha f_x \theta_t \right] \exp \left[\alpha f_y \theta_t \right]$$

$$\vec{v}_3 = \vec{v}_3$$

Las anotaciones "x" e "y" hacen referencia a las especies $C_1H_x^{\cdot}$ y $C_2H_y^{\cdot}$.

Igualando y reagrupando los términos:

$$\theta_{\cdot} \exp \left[f_{\cdot} \theta_t \right] = k_3 \theta_x \theta_y \exp \left[f_x \theta_t \right] \exp \left[f_y \theta_t \right] \quad \{58\}$$

reacción 4

$$\dot{v}_4 = \dot{k}_4 \theta_y \exp \left[\alpha f_y \theta_t \right] \exp \left[-2(1-\alpha) f_x \theta_t \right] \exp \left[(1-\beta) VF/RT \right]$$

$$\dot{v}_4 = \dot{k}_4 \theta_x^2 \exp \left[2\alpha f_x \theta_t \right] \exp \left[-(1-\alpha) f_y \theta_t \right] \exp \left[-3VF/RT \right] C_{H^+}$$

En el equilibrio: $\dot{v}_4 = \dot{v}_4$

Igualando ambas ecuaciones y realizando las transformaciones necesarias se obtiene:

$$\theta_y \exp \left[f_y \theta_t \right] = k_4 \theta_x^2 \exp \left[2f_x \theta_t \right] \exp \left[-VF/RT \right] C_{H^+}$$

Combinando esta ecuación con la ecuación (58):

$$\theta_x \exp \left[f_x \theta_t \right] = k'_4 C_{H^+} \theta_x^3 \exp \left[3f_x \theta_t \right] \exp \left[-VF/RT \right]$$

en donde se obtiene:

$$\theta_x^3 \exp \left[3f_x \theta_t \right] = k'_4 C_{H^+}^{-1} \theta_x \exp \left[f_x \theta_t \right] \exp \left[VF/RT \right]$$

$$\theta_x \exp \left[f_x \theta_t \right] = k'_4 \theta_x^{1/3} C_{H^+}^{-1/3} \exp \left[1/3 f_x \theta_t \right] \exp \left[VF/3RT \right] \quad (59)$$

Suponiendo a continuación que la reacción 5) constituye la etapa limitativa de la velocidad de todo el proceso, se escribe:

reacción 5 (esquema A)-limitativa

$$\bar{v}_5 = \bar{k}_5 \theta_x \exp\left[\alpha f_x \theta_t\right] \exp\left[(1-\beta)VF/RT\right]$$

Teniendo en cuenta la ecuación {59} se sustituye:

$$\bar{v}_5 = k_5 \theta^{a/3} \cdot C_{H^+}^{-a/3} \exp\left[(\alpha/3) f. \theta_t\right] \exp\left[\alpha VF/3RT\right] \exp\left[(1-\beta)VF/RT\right]$$

Haciendo uso de la ecuación {57}:

$$\bar{v}_5 = k_5 \cdot \theta_p^{a/3} C_{H^+}^{-(2/3)\alpha} \exp\left[(\alpha/3) f_p \theta_t\right] \exp\left[2\alpha VF/3RT\right] \exp\left[(1-\beta)VF/RT\right]$$

Introduciendo la expresión de la presión parcial del propileno mediante la ecuación {56} , despreciando los términos de recubrimiento pre-exponenciales como poco importantes frente al factor exponencial:

$$\bar{v}_5 = K C_{H^+}^{-(2/3)\alpha} p^{a/3} \exp\left[2\alpha VF/3RT\right] \exp\left[(1-\beta) VF/RT\right]$$

Puesto que normalmente se admite $\alpha = 1-\beta$ {33} se obtiene para el caso de $\alpha = 0,5$:

$$v_5 = K C_{H^+}^{-0,3} p^{0,17} \exp\left[2,5VF/3RT\right] \quad \{60\}$$

Según el resultado de esta ecuación, la reacción de oxidación del propileno sobre el electrodo es de orden fraccional y positivo frente a la concentración de propileno en la solución y fraccional y negativo respecto a la concentración de protones. Los valores numéricos son ligeramente inferiores a los hallados experimentalmente, pero se mantienen inferiores a 0,5 (-0,5).

La pendiente de Tafel, según la ecuación {60}, debería ser igual a ~ 81 mV (a 65°C). Las pendientes halladas experimentalmente (190 mV a 65°C) son superiores a $(RT/\beta F)$, siendo $\beta = 0,5$, y se atribuyen, como es sabido, en cinética electroquímica a la acción de las impurezas o a un control mixto por difusión.

Como ya se indicó al iniciarse este capítulo, cuando en la reacción participa la sustancia en estado adsorbido y los recubrimientos superficiales son inferiores a 0,8 y superiores a 0,2, los valores de las pendientes de Tafel pueden estar supeditados a la cinética del proceso de adsorción. Puesto que la intensidad de corriente depende del recubrimiento superficial de la especie reaccionante y ésta tenderá a disminuir a medida que crece el potencial anódico, la relación $\log i - V$ evolucionará más lentamente que en el caso de una relación exponencial normal.

Esquema B

reacción 5')

Considerando que las condiciones de adsorción de Temkin no se cumplen para esta reacción en la zona de potenciales estudiada, se escribe:

$$\vec{v}_5' = \vec{k}_5' (1 - \theta_t) \exp \left[(1-\beta) VF/RT \right]$$

$$\vec{v}_5' = \vec{k}_5' \theta_{OH} C_{H^+} \exp \left[- \beta VF/RT \right]$$

En el equilibrio:

$$\vec{v}_5' = \vec{v}_5$$

Igualando las dos ecuaciones:

$$\theta_{OH} = k_5' (1-\theta_t) C_{H^+}^{-1} \exp \left[VF/RT \right] \quad \{61\}$$

reacción 6' - limitativa

$$\vec{v}_6' = k_6' \theta_x \exp \left[\alpha f_x \theta_t \right] \theta_{OH} \quad \{62\}$$

Observando estas dos últimas ecuaciones resulta evidente que al sustituir el término de θ_{OH} en la ecuación {62} por la ecuación {61}, el orden de reacción respecto a C_{H^+} será siempre, en valores absolutos, superior a la unidad.

Por esta razón, se selecciona para la descripción del mecanismo del proceso de oxidación anódica del propileno el esquema de reacción A, puesto que explica de un modo bastante satisfactorio la totalidad de los resultados experimentales obtenidos.

Ambos esquemas de mecanismo se diferencian, como se ha visto, por la forma en que se realiza la unión entre el oxígeno y los radicales C_1H_x . Así, según el esquema B, el agua se descarga sobre los sitios superficiales del electrodo libres de especies orgánicas adsorbidas, formando radica

les OH^\bullet que interaccionan a continuación con los radicales $\text{C}_1\text{H}_x^\bullet$.

El esquema A admite que la descarga electroquímica del agua pueda producirse sobre los centros superficiales ocupados por los radicales $\text{C}_1\text{H}_x^\bullet$ adsorbidos. Estos radicales están fuertemente ligados a la superficie del platino, llegando a formar, posiblemente, con los átomos de Pt un tipo de compuesto intermedio. La fuerza de esta unión se ha puesto en relieve mediante la aplicación del procedimiento de "lavado" del electrodo, que consiste, como es sabido, en interponer entre la etapa de adsorción y la de oxidación un lavado de la superficie del electrodo con agua bidestilada y observar sobre las curvas de carga las variaciones producidas por esta operación. Si las especies adsorbidas no están fuertemente ligadas a la superficie serán en parte arrastradas por el agua, lo cual se traducirá en un decremento de la longitud del peldaño de oxidación. Esta experiencia se realiza sin desconectar el electrodo del circuito potencioestático, teniendo cuidado que no se produzca en el transcurso de su realización un cambio brusco de potencial.

En el caso presente las modificaciones producidas en las curvas de carga por la acción del "lavado" no sobrepasaron el margen de errores permitido para un mismo tipo de medida.

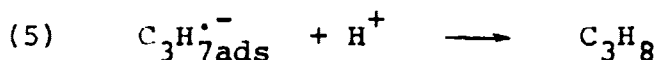
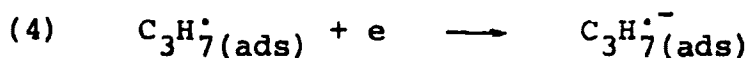
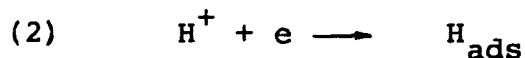
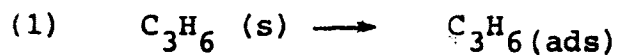
El desarrollo del proceso global, según lo describe el esquema A, es válido ante todo para potenciales anódicos no muy elevados, cuando el recubrimiento superficial de propileno es aún importante. A partir de 800 mV el proceso de adsorción se ve cada vez más inhibido, debido, probablemente, a la ocupación de los centros superficiales más activos por el oxígeno adsorbido. Este hecho dificulta el desarrollo de las reacciones de disociación molecular del propileno. Por ello, a potenciales superiores a 900 mV se produce un cambio en el mecanismo de reacción, pasando a ser la velocidad de adsorción la etapa determinante del proceso global.

8.3. Mecanismo de la reacción de hidrogenación catódica del propileno

Para definir el conjunto de las reacciones que describen el proceso global de hidrogenación catódica, cuando éste transcurre en condiciones estacionarias, es necesario tener en cuenta:

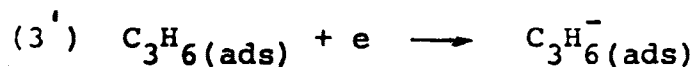
- que la reacción transcurre mediante interacción entre el propileno y el hidrógeno adsorbido; muestra de ello es el orden fraccional de la reacción frente a la concentración de ambos compuestos,
- que el H_{ads} es estable en la zona de potenciales considerada y, por lo tanto, la deshidrogenación inicial de la molécula de propileno no podrá tener lugar.

La reacción de hidrogenación del propileno se puede descomponer en varias etapas, por ejemplo:

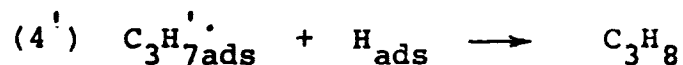


La anotación $\text{C}_3\text{H}_6\text{ads}$ se refiere tanto a las moléculas del propileno adsorbido, como a los productos reducibles de su adsorción. Del mismo modo, el propano puede ser reemplazado por otro hidrocarburo saturado.

A partir de la etapa (3) se pueden admitir otras variantes:



o bien:



De antemano se descarta la reacción (2) como posible etapa limitativa, puesto que suele ser generalmente una reacción muy rápida en medio ácido y, además, la reacción

global no dependería en ese caso de la presión parcial del propileno.

La transferencia electrónica directa a la molécula de propileno adsorbido (3') resulta, también, poco probable. Los resultados han demostrado que la presencia del H_{ads} es condición indispensable a la iniciación de la reacción de reducción. Por otro lado, la dependencia de la cinética de la reacción del pH de la solución la elimina definitivamente como posible etapa limitativa.

Escribiendo las ecuaciones cinéticas para cada reacción parcial y admitiendo consecutivamente como limitativas las etapas (3), (4), (4'), se obtiene que el esquema que admite la reacción (4) como determinante es el que mejor se adapta a los resultados experimentales.

Asumiendo las condiciones de adsorción de Temkin, suponiendo la etapa (4) como limitativa y las demás etapas que la preceden en estado de equilibrio, se escriben las ecuaciones para las velocidades de cada reacción:

reacción 1

La ecuación para esta reacción fue definida en la discusión del mecanismo de oxidación:

$$\exp \left[f_p \theta_t \right] = k_1 p \quad \{63\}$$

válida para θ_p intermedios.

reacción 2

$$\vec{v}_2 = \vec{k}_2 C_{H^+} \exp \left[-\alpha f_H \theta_t \right] \exp \left[-\beta VF/RT \right]$$

$$\vec{v}_2 = \vec{k}_2 \theta_H \exp \left[(1-\alpha) f_H \theta_t \right] \exp \left[(1-\beta) VF/RT \right]$$

en el equilibrio:

$$\vec{v}_2 = \vec{v}_2$$

de donde:

$$\theta_H \exp \left[f_H \theta_t \right] = k_2 C_{H^+} \exp \left[-VF/RT \right] \quad \{64\}$$

reacción 3

$$\vec{v}_3 = \vec{k}_3 \theta_p \theta_H \exp \left[\alpha f_p \theta_t \right] \exp \left[\alpha f_H \theta_t \right] \exp \left[-(1-\alpha) f_{\cdot} \theta_t \right]$$

$$\vec{v}_3 = \vec{k}_3 \theta_{\cdot} \exp \left[\alpha f_{\cdot} \theta_t \right] \exp \left[-(1-\alpha) f_p \theta_t \right] \exp \left[-(1-\alpha) f_H \theta_t \right]$$

Los sub-índices ".", "H", se refieren a los radicales

$C_3H_7_{ads}^{\cdot}$ y H_{ads}^{\cdot} .

En el equilibrio:

$$\vec{v}_3 = \vec{v}_3$$

Iguando las ecuaciones y reagrupando los términos:

$$\theta_p \theta_H \exp \left[f_p \theta_t \right] \exp \left[f_H \theta_t \right] = K_3 \exp \left[f_{\cdot} \theta_t \right] \theta_{\cdot} \quad \{65\}$$

reacción 4 - limitativa

$$\vec{v}_4 = \vec{k}_4 \theta \cdot \exp \left[\alpha f_p \theta_t \right] \exp \left[-\beta VF/RT \right] \quad \{66\}$$

Esta ecuación es válida cuando las reacciones siguientes a la reacción 4 son rápidas.

Combinando las ecuaciones {65} y {66}:

$$v_4 = k \theta_p \theta_H \exp \left[\alpha f_p \theta_t \right] \exp \left[\alpha f_H \theta_t \right] \exp \left[-\beta VF/RT \right]$$

Omitiendo los términos pre-exponenciales de recubrimiento, cuya influencia sobre la velocidad de la reacción es despreciable frente a la del factor exponencial e introduciendo el resultado de la ecuación {64}:

$$v_4 = k' C_H^\alpha \exp \left[-\alpha VF/RT \right] \exp \left[\alpha f_p \theta_t \right] \exp \left[-\beta VF/RT \right]$$

Haciendo uso de la ecuación {63} y dado que $\alpha=1-\beta$, se obtiene para $\alpha = 0,5$:

$$v_4 = K C_H^\alpha p^\alpha \exp \left[-VF/RT \right] \quad \{67\}$$

Procediendo del mismo modo se obtiene, en el supuesto de que la reacción (3) sea limitativa:

$$\left[\frac{d \log i}{d pH} \right]_V = -1 \quad \{68\}$$

y en el caso de la reacción (4'):

$$\left[\frac{dV}{d \log i} \right]_{p, pH} = \frac{2,3 RT}{\alpha F} \quad \{69\}$$

A medida que el potencial del electrodo se desplaza hacia valores menos positivos la reacción (4) se acelera cada vez más y deja de ser limitativa al alcanzar la zona de corriente límite. A partir de +50 mV los resultados parecen indicar que la reacción se ve limitada en los primeros tiempos de polarización por la velocidad de difusión del propileno desde el seno de la solución hacia la superficie del electrodo. Para tiempos más largos es, posiblemente, la velocidad de desorción de las especies no-reducibles fuertemente adsorbidas en la superficie del electrodo la que controla la marcha de la reacción. El hecho de que los recubrimientos superficiales a $V = 50$ mV sean elevados ($\theta = 0,7$) confirmaría esta suposición. Por otro lado, la curva de descarga trazada a partir de + 50 mV no presenta peldaño alguno de reducción, lo cual es fácilmente comprensible, si se admite que los recubrimientos hallados corresponden a compuestos no-reducibles.

IX. CONCLUSIONES

Las conclusiones más importantes que se desprenden del estudio realizado pueden ser resumidas en los siguientes puntos:

1.- La magnitud de la adsorción del propileno sobre el electrodo depende del valor del potencial de éste, situándose la zona de máxima adsorción en la región de potenciales de la d.c.e., a saber, entre +150 mV y +550 mV (e.r. h.).

2.- La velocidad del proceso de adsorción se describe satisfactoriamente por la ecuación cinética de Elovich.

3.- El valor calculado para la energía de activación de adsorción (22.500 cal/mol) es del mismo orden de magnitud que los hallados normalmente para una quimisorción. Se apunta, pues, la posibilidad de una adsorción destructiva y formación de un recubrimiento superficial de una monocapa como máximo de espesor.

4.- La adsorción del propileno se desarrolla inicialmente de modo muy rápido, produciéndose en ese momento la primera deshidrogenación molecular. El desarrollo posterior es más lento, alcanzando al cabo de 5 - 7 min un estado estacionario.

5.- La relación entre la cantidad de propileno adsorbido en la superficie del electrodo y su concentración

(p) en la solución se adapta plenamente a la isoterma logarítmica de Temkin, válida para θ intermedios y superficie del electrodo uniformemente heterogénea.

En condiciones de máxima adsorción ($t_{\text{ads}} = 7$ min, $V_{\text{ads}} = 350$ mV, $p = 1$ atm) la isoterma alcanza un peldaño de saturación al aproximarse el θ_p a la unidad.

6.- Los parámetros de adsorción (f , v , α) calculados mediante la combinación de la ecuación de Elovich y la isoterma de Temkin, señalan una fuerte heterogeneidad superficial ($f = 18$), una adsorción activada ($\alpha < 1$) y de carácter disociativo ($v < 6$).

El carácter destructivo de la adsorción queda confirmado por el análisis cromatográfico de los productos de la hidrogenación catódica del propileno, que detectó la presencia de metano y etano.

7.- El trazado de la curva de polarización completa en régimen estacionario muestra que la oxidación del propileno empieza a partir de +600 mV, potencial que corresponde también a la iniciación de la descarga del agua sobre platino en medio ácido. Para potenciales inferiores a +150 mV tiene lugar la hidrogenación catódica del propileno, que desemboca, a partir de +75 mV, en una corriente límite de difusión.

8.- El máximo de corriente de oxidación se sitúa a

+900 mV. Para potenciales más anódicos la intensidad de corriente decae paulatinamente. Sin embargo la oxidación anódica del propileno continúa, aunque lentamente, hasta un potencial de 1400 mV, aproximadamente.

9.- La oxidación anódica del propileno a CO_2 se realiza con un rendimiento faradaico de 94,5%, por lo que se puede afirmar que la reacción transcurre de modo prácticamente directo.

10.- La variación de la razón (Q_{ox}/Q_r^t) en función de los distintos parámetros experimentales, cuando ambas magnitudes se refieren al mismo estado de adsorción, constituye una prueba directa de las transformaciones que se operan en las especies adsorbidas y que se traducen posteriormente en una modificación de su comportamiento electroquímico.

La adsorción del propileno debe ser, por tanto, considerada como un proceso en constante evolución y sumamente influenciado por las condiciones experimentales.

11.- Los cambios en la naturaleza química y electroquímica de las especies adsorbidas son tanto mayores cuanto más altos son el tiempo de adsorción y la temperatura y menor la presión parcial del propileno.

12.- Basándose en las ecuaciones empíricas que relacionan la intensidad de corriente con la presión parcial y

el pH de la solución (medio ácido), así como en el comportamiento general del sistema, se seleccionan, entre otros, el esquema de mecanismo de reacción que mejor se adapta a los resultados experimentales:

a) De este modo, se propone, para la reacción de hidrogenación catódica del propileno en la zona de potenciales de Tafel, la transferencia electrónica que sucede a la primera hidrogenación, como etapa determinante de la velocidad del proceso. Para potenciales menos positivos y tiempos cortos de polarización es la difusión del propileno hacia la superficie del electrodo la que limita la velocidad del proceso.

b) Para la oxidación anódica del propileno en la zona de potenciales de Tafel (hasta 900 mV) se propone un esquema de mecanismo basado en la oxidación lenta por el agua de las especies mono-carbonadas formadas durante el "cracking" molecular.

Para potenciales anódicamente superiores a 900 mV y hasta 1400 mV se produce un cambio en el mecanismo del proceso, debido a la inhibición de las reacciones de adsorción por la ocupación por el oxígeno de los centros superficiales activos.

La reacción competitiva de la oxidación del electrodo de Pt limita a un margen muy estrecho la zona de poten-

ciales activos para la oxidación del propileno y constituye, por esta razón, el freno principal a la posible utilización práctica de este proceso.

X. BIBLIOGRAFIA

B I B L I O G R A F I A

- (1) F. T. Bacon: *Electrochim. Acta*, 14, 569 (1969)
- (2) M. G. Bronoël: "Ingenieurs de l'automobile". N° 7-8-9,
1 (1968)
- (3) F. Goodridge, C. J.H. King: *Trans. Farad. Soc.*, 66,
2889 (1970.)
- (4) H. Dahms, J. O'M. Bockris: *J. Electrochem. Soc.*, 111,
728 (1964)
- (5) H. Wroblowa, B. J. Piersma, J. O'M. Bockris: *J. Electroanal. Chem.*, 6, 401 (1963)
- (6) L. W. Niedrach: *J. Electrochem. Soc.*, 111, 1309 (1964)
- (7) J. O'M. Bockris, H. Wroblowa, E. Gileadi, B. Y. Piersma:
Trans. Farad. Soc., 61, 2531 (1965)
- (8) Elton J. Cairns, A. M. Breitenstein: *J. Electrochem. Soc.*, 114, 764 (1967)
- (9) S. Gilman: *Trans. Farad. Soc.*, 61, 2561 (1965)
- (10) L. W. Niedrach, M. Tochner: *J. Electrochem. Soc.*, 114,
17 (1967)
- (11) S. B. Brummer, J. I. Ford, M. Y. Turner: *J. Phys. Chem.*,
69, 3424 (1965)

- (12) A. A. Muchri, A. G. Pshenichnikov, R. J. Burshtein:
Elektrokhim., 8, 276 (1972)
- (13) A. M. Bograchev, A. G. Pshenichnikov: Elektrokhim., 6,
190 (1970)
- (14) S. B. Brummer, M. J. Turner: J. Phys. Chem., 71, 2825,
(1967)
- (15) A. G. Pshenichnikov, A. M. Bograchev, R. J. Burshtein:
Elektrokhim., 5, 1054 (1969)
- (16) A. G. Pshenichnikov, A. M. Bograchev, R. J. Burshtein:
Elektrokhim., 5, 1445 (1969)
- (17) V. S. Tiurin, A. G. Pshenichnikov, R. J. Burshtein:
Elektrokhim., 5, 1441 (1969)
- (18) V. S. Tiurin, A. G. Pshenichnikov, R. J. Burshtein:
Elektrokhim., 5, 1165 (1969)
- (19) J. O'M. Bockris, Stoner, E. Gileadi: J. Electrochem.
Soc., 113, 585 (1966)
- (20) Johnson, H. Wroblowa, J. O'M. Bockris: J. Electrochem.
Soc., 111, 863 (1964)
- (21) O. G. Tyurikova, N. B. Miller, V. I. Veselovsky:
Elektrokhim., 8, 618 (1972)
- (22) D. M. Mohilner, P. Delahay: J. Phys. Chem., 67, 588
(1963)

- (23) Parsons: Trans. Farad. Soc., 47, 1332 (1951)
- (24) S. V. Tatwawadi, A. J. Bard: Anal. Chem., 36, 2 (1964)
- (25) H. A. Laitinen, L. M. Chambers: Anal. Chem., 36, 5
(1964)
- (26) W. Reinmuth: Anal. Chem., 33, 322 (1961)
- (27) E. M. Podgaetskij, V. Iu. Filinowskij: Elektrokhim.,
7, 1042 (1971)
- (28) M. W. Breiter: Electrochim. Acta; 8, 447 (1963)
- (29) M. W. Breiter: "Electrochemical Processes in Fuel
Cells" Capítulo VI. New York, 1969
- (30) S. Gilman: Trans. Farad. Soc., 61, 2546 (1965)
- (31) N. Minakshisundaran, Iu. B. Vasiliev, V. S. Bagotsky:
Elektrokhim., 3, 193 (1967)
- (32) "Advances in Catalysis". Tomo 21. New York (1970)
- (33) J. O'M. Bockris, B. E. Conway: "Modern Aspects of
Electrochemistry". T - III; Capítulo 5. Londres 1964.
- (34) Hayward, Trapnell: "Chemisorption", 2^a edición, Londres
(1964)
- (35) M. Bonnemay, G. Bronnoël, D. Doniat: C. R. Acad. Sc.,
Paris; t - 268, 2262 (1969)
- (36) L. Formaro, G. Castelli: Electroanal. Chem., 28, 363
(1970)

- (37) A. N. Frumkin: "Uspieji elektrokhimij organicheskikh soedinenii", Capitulo III. Moscú, 1966
- (38) Ja. Weber, Iu. B. Vasiliev, V. S. Bagotsky: Elektrokhim., 2, 515 (1966)
- (39) T. B. Warmer, S. Schuldiner: J. Electrochem. Soc., 111, 992 (1964)
- (40) G. Aronowitz, R. J. Flannery: J. Electrochem. Soc., 116, 938 (1961)
- (41) V. S. Bagotsky, Iu. B. Vasiliev: Electrochim. Acta, 11, 1439 (1966)
- (42) B. E. Conway, M. Dzieciuch: Can. J. Chem., 41, 21; 38; (1963)
- (43) B. E. Conway, E. Gileadi, M. Dzieciuch: Electrochim. Acta, 8, 143 (1963)
- (44) V. E. Kazarinov, I. V. Kudriashov, V. I. Andreev: Elektrokhim., 8, 260 (1972)
- (45) R. J. Burshtein, V. S. Tiurin, A. G. Pshenichnikov: Doklady Akad. Nauk S.S.S.R., 3, 629 (1965)
- (46) Z. I. Bobanova, G. A. Bogdanovskij, G. D. Vovchenko: Elektrokhim., 6, 909 (1970)
- (47) A. N. Frumkin: Doklady Akad. Nauk S.S.S.R., 150, 349 (1963)

- (48) B. I. Podlovchenko, E. P. Gorgonova: Doklady Akad. Nauk S.S.S.R., 156, 673 (1964)
- (49) J. E. Oxley, Johnson: Electrochim. Acta, 9, 897 (1964)
- (50) A. B. Ershler, G. A. Tedoradse, M. Fakhmi, K. P. Butin: Elektrokhim., 2, 319 (1966)
- (51) G. A. Tedoradse, A. B. Ershler: Uspekhi Khim., 34, 1866 (1965)
- (52) A. N. Frumkin: Doklady Akad. Nauk S.S.S.R., 2, 372 (1952)
- (53) B. E. Conway: Chem. in Canada, 12, 39 (1960)
- (54) W. Breiter, S. Gilman: J. Electrochem. Soc., 109, 622 (1962)
- (55) J. Giner: Electrochim. Acta, 8, 857 (1963)
- (56) B. E. Conway, E. Gileadi: Trans. Farad. Soc., 58, 2493 (1962)
- (57) J. G. N. Thomas: Trans. Farad. Soc., 57, 1603 (1961)